This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Rhaps
3475:5

Elektro-technische
BIBLIOTHEK

Elektricität direkt aus Kohle.

Phys 3475.5

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

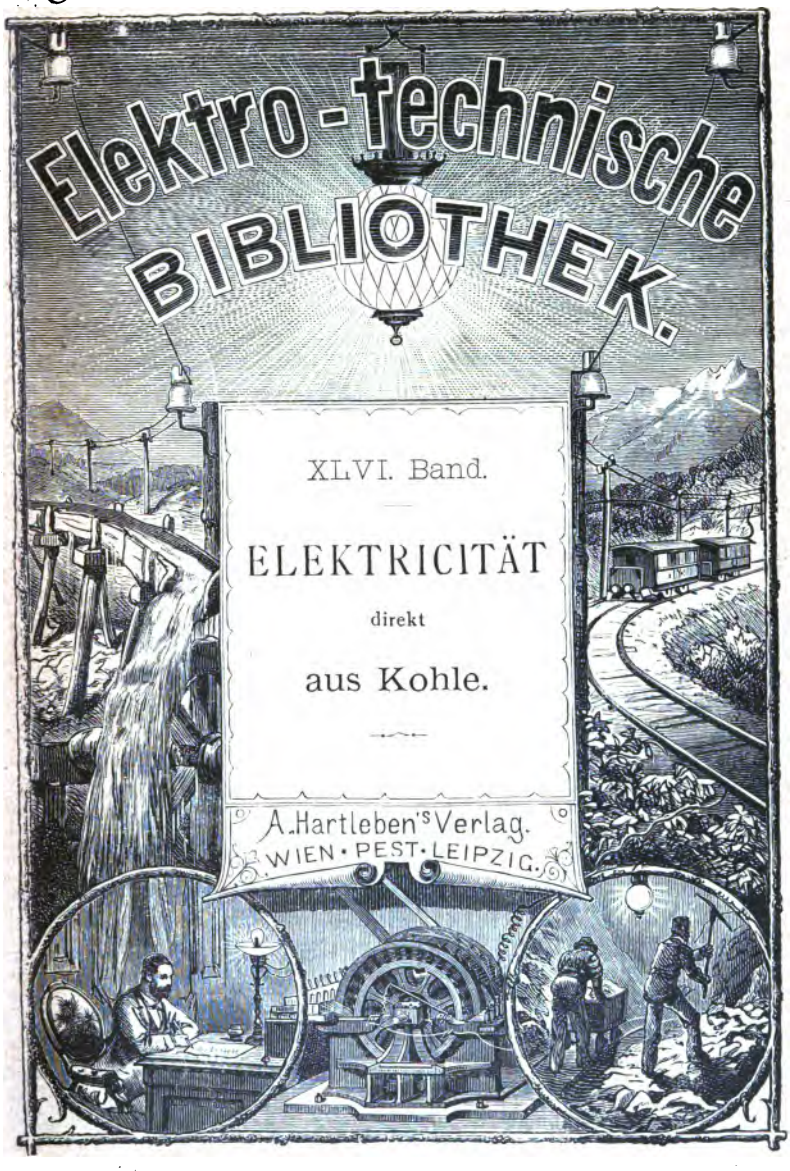
FRANCIS B. HAYES

(Class of 1839.)

This fund is $10,000 and its income is to be used
"For the purchase of books for the Library."
Mr. Hayes died in 1884.

17 May, 1897.

ENTER LIBRARY


Elektro-technische
BIBLIOTHEK.
XLVI. Band.
ELEKTRICITÄT
direkt
aus Kohle.
A. Hartleben's Verlag.
WIEN · PEST · LEIPZIG.

A. HARTLEBEN'S ELEKTRO-TECHNISCHE BIBLIOTHEK.

Eine Darstellung des ganzen Gebietes der angewendeten Elektricität nach dem Standpunkte der Gegenwart.

Mit Tausenden von Abbildungen.

Inhalt der Sammlung:

I. Band. Glaser-De Cew. Die dynamo-elektrischen Maschinen. Ihre Geschichte, Grundlagen, Construction und Anwendungen. 6. Aufl., bearb. von Dr. F. Auerbach. — II. Band. Die elektrische Kraftübertragung und ihre Anwendung in der Praxis, mit besonderer Rücksicht auf die Fortleitung und Vertheilung des elektrischen Stromes. Von Eduard Japing. 3. Aufl. — III. Band. Das elektrische Licht. Von Dr. A. v. Urbanitzky. 3. Aufl. — IV. Band. Die galvanischen Batterien, Accumulatoren und Thermosäulen. Eine Beschreibung der hydro- und thermo-elektrischen Stromquellen, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 4 Aufl. — V. Band. Die Verkehrs-Telegraphie, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von J. Sack. — VI. Band. Telephon, Mikrophon und Radiophon, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von Theodor Schwartze. 3. Auflage. — VII. Band. Die Elektrolyse, Galvanoplastik u. Reinmetallgewinnung, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung in der Praxis. Von Eduard Japing. 2. Auf age. — VIII. Band. Die elektrischen Mess- u. Präcisions-Instrumente. Ein Leitfaden der elektrischen Messkunde. Von A. Wilke. 2. Aufl. — IX. Band. Die Grundlehren der Elektricität, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 3. Aufl. — X. Band. Elektrisches Formelbuch mit einem Anhange, enthaltend die elektrische Terminologie in deutscher, franz. und englischer Sprache. Von Prof. Dr. P. Zech. — XI. Band. Die elektrischen Beleuchtungs-Anlagen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer praktischen Ausführung. Von Dr. A. v. Urbanitzky. 3. Aufl. — XII. Band. Die elektrischen Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen. Von L. Kohlfürst. — XIII. Band. Die elektrischen Uhren und die Feuerwehr-Telegraphie. Von Dr. A. Tobler. — XIV. Band. Die Haus- und Hôtel-Telegraphie. Von O. Canter. 2. Aufl. — XV. Band. Die Anwendung der Elektricität für militärische Zwecke. Von Dr. Fr. Waechter. — XVI. Band. Die elektrischen Leitungen und ihre Anlage für alle Zwecke der Praxis. Von J. Zacharias. 2. Aufl. — XVII. Band. Die elektrische Eisenbahn bezüglich ihres Baues und Betriebes. Von Jos. Krämer. — XVIII. Band. Die Elektro-Technik in der prakt. Heilkunde. Von Prof. Dr. Rud. Lewandowski. — XIX. Band. Die Spannungs-Elektricität, ihre Gesetze, Wirkungen und technischen Anwendungen. Von Prof. K. W. Zenger. — XX. Band. Die Weltliteratur der Elektricität und des Magnetismus, 1860—1883. Von Gustav May. — XXI. Band. Die Motoren der elektr. Maschinen mit Bezug auf Theorie, Construction und Betrieb. Von Theodor Schwartze. — XXII. Band. Die Generatoren hochgespannter Elektricität. Von Prof. Dr. J. G. Wallentin. — XXIII. Band. Das Potential und seine Anwendung zur Erklärung elektrischer Erscheinungen. Von Dr. O. Tumlicz. — XXIV. Band. Die Unterhaltung und Reparatur der elektr. Leitungen. Von J. Zacharias. — XXV. Band. Die Mehrfach-Telegraphie auf Einem Drahte. Von A. E. Granfeld. — XXVI. Band. Die Kabeltelegraphie. Von Max Jüllig. — XXVII. Band. Das Glühlicht, sein Wesen und seine Erfordernisse. Von Etienne de Fodor. — XXVIII. Band. Geschichte der Elektricität. Von Dr. Gust. Albrecht. — XXIX. Band. Blitz und Blitz-Schutzvorrichtungen. Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXX. Band. Die Galvanostegie mit besonderer Berücksichtigung der fabriksmässigen Herstellung von Metallüberzügen. Von Josef Schaschl. — XXXI. Band. Die Technik des Fernsprechwesens. Von Dr. V. Wietlisbach. — XXXII. Band. Die elektro-technische Photometrie. Von Dr. Hugo Krüss. — XXXIII. Band. Die Laboratorien der Elektro-Technik. Von Aug. Neumayer. — XXXIV. Band. Elektricität und Magnetismus im Alterthume. Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXXV. Band. Magnetismus u. Hypnotismus. Von G. W. Gessmann. 2. Aufl. — XXXVI. Band. Die Anwendung der Elektricität bei registrirenden Apparaten. Von Dr. Ernst Gerland. — XXXVII. Band. Elektricität und Magnetismus als kosmotellurische Kräfte. Von Dr. Theodor Hoh. — XXXVIII. Band. Die Wirkungsgesetze der dynamo-elektr. Maschinen. Von Dr. F. Auerbach. — XXXIX. Band. Materialien für Kostenvoranschläge elektrischer Lichtanlagen. Von Etienne de Fodor. — XXXX. Band. Die Zeittelegraphen und die elektrischen Uhren vom praktischen Standpunkte. Von Ladislaus Fiedler. — XLI. Band. Die elektrischen Motoren, mit besonderer Berücksichtigung der elektrischen Strassenbahnen. Von Etienne de Fodor. — XLII. Band. Die Glühlampe. Ihre Herstellung und Anwendung in der Praxis. Von J. Zacharias. — XLIII. Band. Die elektrischen Verbrauchsmesser. Von Etienne de Fodor. — XLIV. Band. Die elektrische Schweissung und Löthung. Von Etienne de Fodor — XLV. Band. Die elektrischen Accumulatoren und ihre Verwendung in der Praxis. Von J. Sack. — XLVI. Band. Elektricität direkt aus Kohle. Von Etienne de Fodor. — XLVII., XLVIII. und XLIX. Band. Angewandte Elektrochemie. In 3 Bänden. Von Dr. Franz Peters 1. Band. Die Primär- und Secundärelemente. Band XLVIII und XLIX unter der Presse. — u. s. w.

Jeder Band geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Francs. = 1 R. 80 Kop.; eleg. gebunden à 2 fl. 20 kr. = 4 Mark = 5 Francs 35 Cts. = 2 R. 40 Kop.

Jeder Band ist für sich vollkommen abgeschlossen und einzeln käuflich.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

ELEKTRICITÄT

DIREKT AUS KOHLE.

VON

ÉTIENNE DE FODOR.

MIT 67 ABBILDUNGEN.

WIEN. PEST. LEIPZIG.
A. HARTLEBEN'S VERLAG.
1897.

Phys 3475.5

HARVARD COLLEGE
MAY 17 1897
LIBRARY.

Hayes fund.

Alle Rechte vorbehalten.

K. u. k. Hofbuchdruckerei Carl Fromme in Wien.

Vorrede.

Eines der interessantesten Probleme, welches gegenwärtig die elektrische Wissenschaft beschäftigt, ist: die Energie der Brennstoffe direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Schon zeitlich hat man sich mit diesem Gedanken beschäftigt, hie und da hat man seine Entwickelung versucht, aber auf jeden Versuch folgte Entmuthigung, bis ein neuer strebsamer Geist das wieder aufnahm, was so Viele vor ihm vergeblich zu erreichen trachteten. Das so vielmal fallen gelassene und ebenso vielemale wieder aufgegriffene Thema hat in neuester Zeit wieder grosse Actualität erlangt. Wichtige Anregungen, interessante Versuche und zahlreiche Abhandlungen der jüngsten Tage haben dem Gegenstand eine ungeahnte Verbreitung gegeben.

Unter solchen Umständen hat es dem Verfasser nützlich geschienen, Alles, was auf diesen Gegenstand Bezug hat, zusammenzusuchen und in einem Bande zu vereinigen. Der Zweck dieses Buches war in erster Linie, eine Uebersicht über das zu geben, was auf diesem Gebiete bereits geschehen, und die Quellen zu nennen, aus welchen weiter geschöpft werden kann. Es war bei der Vielseitig-

keit des Gegenstandes vorläufig unmöglich, etwas Zusammenhängendes zu geben, da ja die von den Forschern eingeschlagenen Wege selbst noch ohne rechtes Ziel sind, und bis jetzt ziemlich weit auseinandergehen.

Verfasser glaubt, durch Zusammenstellung der Versuche und durch Bekanntmachung der hierauf bezüglichen Quellen dem Elektrotechniker und dem Elektrochemiker zugleich einen Dienst erwiesen zu haben, umsomehr, als die Citationen bis auf die Begründung der galvanischen Elektricität zurückreichen und in diesem Umfange noch nicht vereint waren. Manches, was man in Abhandlungen oder Lehrbüchern nur nebenbei citirt findet, ist hier im Original-Wortlaut wiedergegeben; ältere Versuche von Brugnatelli, Schweigger u. s. w., die der Verfasser in vergilbten Bänden gefunden, dürften für Viele noch gänzlich unbekannt sein.

Dem Einen mag es als Nachschlagebuch, dem Anderen als Anregung dienen. In beiden Fällen aber mag dieses Buch dienen als ein bescheidener Behelf auf dem Wege zur Lösung der darin erwähnten Probleme.

Der Verfasser.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Capitel I. Die Kohle im gewöhnlichen Volta-Elemente.

Die erste Anwendung der Kohle im Volta-Elemente 6
H. Davy's Kohlenbatterie 8
Volta'sche Säule aus Zink und Holzkohlen 9
Brugnatelli's Kohlensäule 10
Hydrogenirte Leiter und Verbrennungstheorien 13
Löslichkeit der Kohle. Ihre Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff 16
Brugnatelli's weitere Versuche mit Kohlensäulen 17
Davy's Anregung zu einem Kohlenelement 23
Spätere Anregungen zur Anwendung von Kohle im Volta-Elemente 24
Volta'sche Zellen mit zwei Kohlenelektroden 28
Volta'sche Zellen mit Kohle als Lösungselektrode 30
Kohlenelektroden in der Elektrolyse 31

Capitel II. Kohlenelemente mit schmelzflüssigem Elektrolyten.

Einleitung 32
Elektricität beim gewöhnlichen Verbrennungsprocess 34
Becquerel's Versuch 37
Kohle und Eisen in geschmolzenen Salzen 39
Gore's Versuche 40
Jablochkoff's Element 41
Brard's Versuche 43
Der „elektricitätserzeugende Brennstoff". 46
Elektricitätserzeugende Heizvorrichtung 48
Die elektrochemischen Beziehungen der Kohle bei hohen Temperaturen 48
Das elektrochemische Verhalten von Schwefelkupfer 50
Bemerkungen zu Brook's Versuchen mit Schwefelkupfer . . . 53
Versuche mit geschmolzenen Salzen 54

Seite
Kohlenfeuer als positiver Pol 56
Element mit zwei Kohlenelektroden 58
Andere Versuche 60
Korda's Versuche 60
Das Jacques'sche Element 65
Kritik des Jacques'schen Elementes 70
Unterschied zwischen galvanischem und elektrolytischem Element 78
Kohlengas und direkte Elektricitätsgewinnung aus Kohle . . 82

Capitel III. Elemente mit zwei Metallelektroden in schmelzflüssigem Elektrolyt.

Anregung Ritter's 87
Faraday's Versuche 88
Die Versuche von Andrews 89
Die Versuche Hankel's 92
Versuche von Gladstone und Tribe 94
Thermoelektrische Reactionen und Ströme zwischen Metallen in geschmolzenen Salzen 95
Reed's thermotropisches Element 108
Bemerkungen zu Reed's Ausführungen 112

Capitel IV. Element Sauerstoff-Kohle.

Abhandlung von Dr. Ostwald 114
Unvollkommenheit der Dampfmaschine als Energiequelle. . . 115
Das Volta-Element als Energieumformer 116
Nur die indirekten chemischen Vorgänge sind elektrisch brauchbar 117
Das zukünftige Kohlenelement 119
Gaskette Sauerstoff-(Luft)-Kohlengas (Generatorgas) mit Kupferchlorür als Elektrolyt 119
Nutzeffect des Borchers'schen Elementes 124
Elektricität aus Steinkohle 124
Constructionsvorschläge für das zukünftige galvanische Brennstoffelement 126
Kalte Verbrennung der Kohle 128
Dr. Ostwald's Beurtheilung der Borchers'schen Versuche . . 129
Bemerkungen über den von Borchers angegebenen Nutzeffect 131
Ansichten über die Vorgänge in der Borchers'schen Zelle . . 134
Experiment von Hering und Dobrowolsky 136
Ein Prioritätsanspruch 137
Beurtheilung der Borchers'schen Versuche 138
Kritik der Borchers'schen Versuche 140
Versuche Mond's 145
Borchers über die Elektrodenfrage 146
Ein weiterer Beitrag zur Elektrodenfrage 148
Weitere Einwürfe gegen die Borchers'schen Reactionen . . . 150
Versuche von Barnes und Veesenmayer 153

Seite

Kann Kohle bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure verbrennen? 158
Schlusswort 159
Kann Kohle Ionen bilden? 161
Element mit Lösungselektrode aus Kohle 164
Besprechung der Coehn'schen Versuche 165
Wirksammachung des Luftsauerstoffes durch Katalysatoren . . 175
Kohlenelement von Tommasi und Radiguet 181
Etwas über Gasbatterien 184
Neuere Versuche mit Gasbatterien 185
Ueber die Elektroden im Gaselement 188
Wasserstoff als Energieumwandler 190

Capitel V. Umwandlung der Wärme in Elektricität.

Pyroelektricität 194
Turmalinbatterie 196
Ritter's thermoelektrischer Versuch 197
Schweigger's Anregung zu Thermobatterien 198
Seebeck's thermomagnetische Versuche 203
Versuche anderer Forscher 209
Frühere Thermobatterien und ihre Verwendung 211
Industrielle Thermoelemente 214
Thermoelement von Bunsen 215
Thermoelement von Marcus 216
Thermoelement von Noë 217
Thermoelement von Clamond 219
Gülcher's Thermobatterie 220
Thermobatterie mit Heizringen 225
Thermobatterie von Cox 232
Thermobatterie mit drehbaren Theilen 236
Messungen an Thermobatterien 238
Messungen an Noë's Thermobatterie 251
Der Wirkungsgrad der Thermobatterien 253
Verbesserung des Wirkungsgrades 262
Die Thermobatterie als Concurrentin der Dynamomaschine . . 262

Capitel VI. Andere Versuche zur Umwandlung von Wärme in Elektricität.

Thermomagnetische Maschinen 264
Thermomagnetische Motoren 268
Andere Versuche zur Umwandlung von Wärme in Elektricität 273
Erwärmung Volta'scher Elemente 275
Erzeugung elektrischer Kraft durch Temperaturunterschied zwischen den Elektroden 277
Thermoelement von Case 279
Thermoelement von Kendall 280
Die hydroelektrische Maschine 281

Seite

Capitel VII. Umwandlung chemischer Energie in elektrische.

Zink als Energieumwandler 283
Reed's Vorschlag zu einer Energieumwandlung 288
Cyklische Energieumwandlung 295
Elektrische Energie aus der chemischen Verbindung von Gasen . 299
Bucherer's Gaselement 303
Namen-Verzeichniss 305

Illustrations-Verzeichniss.

Fig.		Seite
1.	Becquerel's Versuch	39
2.	Das Jacques'sche Element	67
3.	Reed's Versuch mit einem Aetznatron-Eisen-Element	73
4.	Aetznatron-Eisen-Element in anderer Form	75
5.	Curven der EMK eines Aetznatron-Eisen-Elementes	76
6.	Element Platin-Kupfer in geschmolzenen Salzen	95
7.	Eine andere Type des obigen Elementes	96
8.	Reed's thermotropisches Element	110
9.	Eine andere Type des obigen Elementes	110
10.	Borchers' erste Zelle	122
11 bis 14.	Constructionen Borchers'scher Zellen	126
15.	Kohleelement von Tommasi und Radiguet	182
16, 17.	Schweigger's Thermoelemente	199, 200
18.	Seebeck's Thermoelement	207
19.	Cumming's Versuch	209
20.	Regnauld's Thermoelement	212
21, 22.	Noë-Rebicek's Thermosäule	218, 220
23 bis 33.	Gülcher's Thermobatterie	221 bis 225
34 „ 42.	Thermobatterie mit Heizringen	226 „ 231
43 „ 51.	„ von Cox	234, 235
52 „ 58.	Messungen an Thermobatterien	239 bis 249
59.	Edison's thermomagnetische Maschine	265
60	Thomson-Houston's thermomagnetischer Motor	270
61.	Mac Gee's thermomagnetischer Motor	270
62, 63.	Edison's pyromagnetischer Motor	271, 272
64 bis 66.	Umwandlung chemischer Energie in elektrische	291 bis 293
67.	Bucherer's Gaselement	303

Einleitung.

Die durch irgend einen Motor angetriebene Dynamomaschine ist bis jetzt noch immer das billigste Mittel zur industriellen Erzeugung von Elektricität. Unter den, zu ihrem Antrieb dienenden Motoren, nimmt die Dampfmaschine die erste Stelle ein. Dieselbe hat seit dem Anwachsen der elektrischen Industrie einen raschen Entwickelungsgang durchgemacht: — ihr Nutzeffect ist ein höherer geworden, derselbe ist jedoch noch immer so gering, dass sich der Gedanke von selbst aufdrängen muss:

„Wäre es nicht möglich, die Energie des Brennstoffes, respective der Kohle, auf direktem Wege, ohne Beihilfe von Kessel, Dampfmaschine und Dynamo, in elektrische Energie umzuwandeln, und zwar in einer solchen Weise, dass bei dieser Umwandlung ein besserer Nutzeffect erzielt würde, als der mit einer Dampfmaschine erreichbare?"

Bei allen uns zur Verfügung stehenden Mitteln zur Umwandlung der Kohlenenergie in elektrische, ist das Anfangsstadium des Verfahrens: die Verbrennung der Kohle. Bei diesem Vorgange aber sind Energieverluste, und zwar sehr bedeutende, unvermeidlich. Es wirft sich nun die zweite Frage auf: *Wäre es nicht möglich, Kohle auf kaltem Wege zu verbrennen?*

Prof. Ostwald hat es vor zwei Jahren ausgesprochen, dass die Elektrochemie berufen sei,

dieses Problem zu lösen. Ein Volta'sches Element, in welchem Kohle durch den Sauerstoff der Luft oxydirt würde, war das Ziel, das er den Forschern ausgesteckt. Schon haben sich Einige daran gemacht, diesem Ziele näher zu kommen, aber die sich bietenden Schwierigkeiten sind ausserordentlich grosse.

Die Kohle, welche bei höheren Temperaturen für Sauerstoff grosse Affinität besitzt, ist bei gewöhnlicher Temperatur für denselben unempfindlich. Die Frage der Löslichkeit der Kohle gewinnt für uns ein ausserordentliches Interesse. Bis jetzt hat die Kohle im Volta'schen Element darum Verwendung gefunden, weil sie mit wenigen Ausnahmen die unlösliche Elektrode darstellte; nun soll sie gerade zum Gegentheile werden. Man sucht nach Substanzen, welche es ermöglichen, dass Kohle die Stelle des Zinks im Volta'schen Elemente einnähme.

Während sich Manche noch weiter damit beschäftigen, die Oxydirung der Kohle bei niederen Temperaturen möglich zu machen, haben Andere diesen Gedanken schon aufgegeben. Borchers, der Erste, der das von Ostwald gestellte Problem zu lösen versuchte, und mit einem Elemente, in welchem kaltes Steinkohlenpulver angewendet wurde, Erfolge erzielt zu haben glaubte, kam trotz dieser Erfolge zur Schlussfolgerung, dass eine Vergasung der Kohlen mit darauffolgender Oxydation der Verbrennungsproducte, der einzig Erfolg versprechende Weg zum Ziele sei.

Wir gelangen somit wieder zur Verbrennung der Kohle bei höheren Temperaturen zurück. Wir müssen die Energie der Kohle vorerst in Wärme umsetzen, bevor wir sie in elektrische Energie umwandeln können.

Es würde sich nun darum handeln, bei diesem Umwandlungsverfahren den kürzesten Weg zu wählen. Anscheinend bieten die Thermoelemente den besten Ausweg. Auch auf diesem Gebiete

macht sich rege Arbeit und ziemlicher Fortschritt bemerkbar, obwohl ein wirklich praktisches Resultat noch weit in Ferne steht.

Beinahe ganz in Vergessenheit gerathen sind die thermo-magnetischen Generatoren. Vielleicht findet sich auch für dieses Gebiet Jemand, der neue Bahnen angiebt. Ist es ja doch noch nicht so lange her, dass Stefan darauf hinwies, dass der Wirkungsgrad dieser Generatoren unterschätzt werde. Warum sollte eine solche Construction unmöglich sein, die dem theoretisch möglichen Wirkungsgrad dieser Generatoren, wenn auch nur in bescheidenem Masse, näher käme?

Bei den Thermoelementen und thermo-magnetischen Generatoren soll durch direkte Einwirkung der Wärme auf Metalle Elektricität erzeugt werden. Wir gelangen nun zur Anwendung der Wärme auf das Volta'sche Element, wo durch die Erwärmung des Elektrolyten ein Strom zwischen zwei gleichen Metallelektroden hervorgerufen, oder aber die Oxydirung einer Kohlenelektrode bewirkt werden soll. Vorläufig ist es noch nicht klar, wohin die zahlreichen Versuche in dieser Richtung führen sollen, doch sind sie, als zum Gegenstand gehörig, interessant, da sie uns vielleicht heute oder morgen nähere Aufschlüsse über das Wesen der thermoelektrischen und pyroelektrischen Ströme geben können.

Es bleiben uns noch die thermo-chemischen Verfahren. Man bringt Kohle in einem geschlossenen Recipienten bei hoher Temperatur mit irgend einem Metalloxyde, sagen wir Zink, zusammen, das seinen Sauerstoff an die Kohle abgiebt, so dass das Zink frei wird. Dieses hat einen Theil der Kohlenenergie in sich aufgenommen und kann nun im Volta'schen Element als Lösungs-Elektrode dienen. Wir haben aus der Reduction des Zinksalzes durch Kohle Zink gewonnen, das nun die Rolle im Volta'schen Element übernimmt, die eigentlich der Kohle zu-

gedacht ist. Wir haben die chemische Energie der Steinkohle in andersartige chemische Energie, aber in solcher Form umgewandelt, dass sie unmittelbar elektromotorisch nutzbar gemacht werden kann.

Dies wäre ein kurzer Umriss der Fragen, welche uns in diesem Buche beschäftigen. Manche unter ihnen sind so alt, wie die Entwickelung der Elektricität, und hatten bisher mehr ein theoretisches Interesse als ein praktisches. Nun auf einmal werden sie wieder in den Vordergrund geschoben und sollen in das Gebiet der Industrie eintreten. So wie das Volta-Element die Influenzmaschine dem allgemeinen Interesse entrückte, ebenso erging es dem Volta-Element durch die Erfindung der Dynamomaschine. Rasch hat die letztere ihre Vollkommenheit erreicht, ein Nutzeffect von über 95% ist ihr eigen. Beinahe möchte man sagen, auch ihre Zeit sei gekommen, das Interesse an ihr sei verschwunden, und der forschende Geist suche nach neuen Problemen.

Welche Aufgaben harren der elektrischen Wissenschaft in der nächsten Zukunft? „Elektricität direkt aus Kohle", die direkte Umwandlung der Energiequellen der Natur in elektrische Energie ist eines der Probleme der nächsten Zeit.

Noch sind die erzielten Resultate gering und unscheinbar. Viele der in diesem Buche aufgeführten Forscher haben den Kampf vorzeitig aufgegeben und sich praktischer scheinenden Zielen zugewendet. Aber immer wieder treten neue Arbeiter ein und gespannt verfolgen wir ihr Streben. Hie und da meint Einer, er hätte die Lösung des Problems schon gefunden, und wie allseitig das Interesse an dieser Frage ist, beweist das Aufsehen, das Borchers und theilweise auch Jacques mit ihren Kohlenelementen gemacht haben. Ueberschwenglicher Enthusiasmus von der einen Seite, nergelnder missgünstiger Zweifel auf der anderen Seite, sind die Extreme, welche den Einen anspornen, den Anderen zurückschrecken.

Neues Interesse wendet sich auch den Thermoelementen zu, und fast jeder neue Tag bringt uns eine Neuerung auf diesem Gebiete. Von den vielen früheren Typen hatten sich zwei, kaum drei, in den letzten dreissig Jahren am Leben erhalten. Und nun kommt auf einmal ein frischer Hauch in die Sache, der Erfindungsgeist regt sich und die Patentansprüche auf Thermosäulen mehren sich.

Wieder tritt das Volta'sche Element in den Vordergrund. Verdoppeltes Interesse wendet sich den Gasbatterien zu. Die Chemie, die in neuerer Zeit in der *Anwendung* des elektrischen Stromes riesige Fortschritte machte, fängt an, wieder in der *Erzeugung* desselben eine Rolle zu spielen.

Elektricität direkt aus Kohle! Es mag vorläufig eine Utopie genannt werden, aber Alles, was auf diesem Gebiete geschieht, dient zur Bereicherung der Wissenschaft, mag das vorgesteckte Ziel nun erreicht werden oder nicht. Darum haben wir in diesem Buche Alles aufgenommen, was mit dem Problem irgendwie zusammenhängt.

Und nun gehen wir zum ersten Capitel über, das sich mit der Rolle der Kohle im Volta'schen Element befasst. Wir sind hierbei bis zur Erfindung Volta's zurückgegangen, und werden Gelegenheit haben zu sehen, dass man schon damals, kaum als die Kohle in das Element eintrat, daran dachte, ein Element ganz aus Kohle herzustellen, und die Kohle direkt, ohne vorhergehende Verbrennung, zur Erzeugung elektrischer Energie anzuwenden.

I.

Die Kohle im gewöhnlichen Volta-Elemente.

Die erste Anwendung der Kohle im Volta-Elemente. In der ersten Beschreibung, welche Volta von seiner „corona di tazza" (Appareil à couronne de tasses) gab,[1]) nannte er *Silber* und *Zink* als Elektroden. Am 18. Brumaire des Jahres IX (November 1801) las er in der physikalischen und mathematischen Classe des „Institut National" in Paris eine Abhandlung,[2]) in welcher er die Spannungsreihe *Silber-Kupfer-Eisen-Zinn-Blei-Zink* aufstellte, jedoch erwähnte, dass er diese Stufenfolge auf viel mehr Metalle und Halbmetalle, selbst auf *Kohle* ausgedehnt habe. Besonders letztere scheine, dem Zink gegenübergestellt, besonders erregende Kraft zu besitzen. Der erste Consul Bonaparte, welcher dieser Sitzung anwohnte, schlug vor, mit Elektroden aus *Eisen* Versuche anzustellen.[3]) Im selben Jahre

---

[1]) Brief Volta's an Sir Joseph Banks, datirt aus Como, 20. März 1800. Philosophical Transactions for 1800, Nr. 17, p. 403.

[2]) „De l'électricité dite galvanique." Par le citoyen Volta. Annales de Chimie, an X, 30. Frimaire, p. 223.

[3]) Auf Antrag Bonaparte's erhielt Volta damals eine goldene Medaille. Später stiftete Bonaparte ausser einem jährlichen Preis von 3000 Francs noch einen Preis von 60.000 Francs für Jenen, „welcher einen ähnlichen Fortschritt in der Elektricität und im Galvanismus bewirke, wie es Franklin, Volta u. s. w. gethan" (Schreiben des ersten Consuls an den Bürgerminister Chaptal vom 26. Praial an X).

construirte Desormes eine Volta-Säule aus *Kohle* und Zink.[1])

Priestley meinte, der Erste gewesen zu sein, der bei Wasserzersetzung mittelst der Volta'schen Säule, Kohle als Elektrode anwendete. In einem aus Northumberland (Pennsylvanien) 16. September 1801 datirten Briefe, in welchem er über seine Versuche berichtet, heisst es nebenbei: „Nicht Volta hat die Leitungsfähigkeit der Kohle für Elektricität zuerst wahrgenommen. Dies war eine meiner ersten elektrischen Beobachtungen; ich machte sie im Jahre 1766, und theilte sie das Jahr darauf in der ersten Ausgabe meiner Geschichte der Elektricität (p. 598) den Physikern mit. . . ."

Bekannter jedoch als Priestley's Versuche mit Kohlenelektroden sind jene Davy's, der schon im Jahre 1800 fand, „dass vollkommen gute Kohlen, die in der Kette der Volta'schen Säule mit Wasser oder wässerigen Auflösungen in Verbindung gesetzt werden, auf diese eine ähnliche Wirkung als die Metalle ausüben".[2])

Langsam, als den Säulen grosse Dimensionen gegeben wurden, wurde das theure Silber durch andere Metalle verdrängt. Ritter[3]) berichtete am 28. Januar 1801, dass er „zu allen Batterien, die er in letzter Zeit gebaut, statt des Silbers nichts wie Kupfer gebrauche". Haldane[4]) wieder ersetzte das Zink durch Eisen. H. Davy beschreibt im Jahre 1801 folgende Batterie: „Eine Batterie aus 8 Gläsern voll liquiden rothen Eisenvitriols, deren jedes Zink

[1]) „Expériences sur les phénomènes physiques et chimiques que présente l'appareil de Volta." Par le citoyen Desormes. Annales de Chimie, an IX, p. 284.

[2]) „Merkwürdige Versuche mit Volta's galvanischer Säule, angestellt von Humphry Davy, Oberaufseher des pneumatischen Institutes." Datirt aus Dowry-Square, Hotwells, September 22, 1800. — Gilbert's Annalen der Physik, 1801, Bd. VII, p. 127.

[3]) Brief an Gilbert. Annalen der Physik, 1801, Bd. VII, p. 373.

[4]) Obige Annalen, selber Band, p. 206.

und ein Stücken gut gebrannte Holzkohle enthielt, gab bemerkbare Schläge und eine lebhafte Gasentwickelung im Wasser, indes eine gleiche Zink-Silber-Batterie viel schwächer wirkte. Man sieht daraus, dass Zink und Kohle jeder Metallverbindung in der galvanischen Kette an Wirksamkeit gleich kommen, ja sie selbst übertreffen." [1]) Im selben Jahre regte Gilbert den Apotheker Einhof an, Säulen aus Kohlenscheiben in Verbindung mit Metallplatten und feuchter Pappe aufzubauen.[2])

H. Davy's Kohlenbatterie. Davy beschrieb im Jahre 1802 folgend construirte Batterie: [3]) „Ein Stück gut gebrannter *Holzkohle,* die an einem Ende mit Wasser, am anderen mit Salpetersäure in Berührung steht, bildet, wenn beide Flüssigkeiten leitend verbunden werden, eine einfache galvanische Kette, deren Wirksamkeit sich durch Contractionen in präparirten Froschschenkeln und durch Sensationen in den Sinnesorganen äussert.

„Die beste Methode, mehrere solche homologe Ketten zu einer galvanischen Batterie zu vereinigen, ist: Man giesst abwechselnd in eine Reihe Gläser Wasser und Salpetersäure, und verbindet je zwei nächste Flüssigkeiten abwechselnd durch einen nassen Tuchstreifen und durch gut gebrannte Holzkohle. Die Kohle muss von einem recht dichten Holze sein, z. B. von Buchsbaum oder Lebensbaum, damit sich die Flüssigkeiten nicht, wie in Haarröhrchen, in ihnen hinaufzieht. Lassen sich die Kohlenstücke nicht in Bogengestalt erhalten, so kann man auch zwei dünne schmale Streifen von Kohle an ihrem einen Ende mit Seide, unter dem gehörigen Winkel so aneinander

---

[1]) Nicholson's Journal, 1801, vol. IV. Annalen der Physik, 1801, Bd. VIII, p. 310.

[2]) Annalen der Physik, 1801, Bd. VIII, p. 317.

[3]) Nicholson's Journal of nat. philos., 1802, p. 144. — Uebersetzt in Gilbert's Annalen der Physik, 1802, Bd. XI, p. 394.

binden, dass sie sich in beide Gläser setzen lassen

„Zwanzig solcher Ketten geben merkbare, doch schwache Schläge. Schliesst man die Batterie vermittelst einer Kette, die aus zwei, durch Golddraht verbundenen Gläsern voll Wasser besteht, so giebt die Spitze des Golddrahtes, welcher sich in dem Wasser befindet, das die Stelle der Säure einnimmt, Hydrogengas, und die Goldspitze im anderen Glase Oxygengas. Nimmt man zu einer solchen Batterie statt des Wassers ein liquides Schwefelkali, so scheint die Wirkung verstärkt zu werden. Eine Batterie aus Schwefelkali, dichter Kohle und concentrirter Salpetersäure scheint eine ähnliche Batterie, die statt der Kohle *Kupfer* enthält, an Wirksamkeit zu übertreffen, und einer Batterie aus Zink, Silber und Wasser beinahe gleich zu kommen. Statt der Salpetersäure lässt sich auch Schwefelsäure nehmen, ohne wesentliche Verschiedenheit . . . ."

Volta'sche Säule aus Zink und Holzkohlen. Im Jahre 1801 stellten Hellwig, Tihavsky und Leyteny im chemischen Artillerielaboratorium zu Wien folgende Versuche[1]) an: „Gewöhnliche Holzkohlen gepulvert und mit gekochtem Stärkemehl zu einem Teige gemacht, wurden in eine Form geschlagen und darauf gut gebrannt. So erhielt man Scheiben aus Holzkohlen, 5·5 Linien dick und 2 Zoll 9·5 Linien im Durchmesser, und diese dienten zu den folgenden Versuchen. Als sie mit gleich grossen Scheiben aus halb Zink, halb Zinn, und mit Papierscheiben, die in liquidem salzsauren Kali getränkt waren, zu einer Säule = 30 *(Zink, feuchter Leiter, Kohle)* aufgeschichtet wurden, erhielt man eine kräftige Volta'sche Säule, die sich besonders durch ihre Funken auszeichnete, welche schon bei vier

[1]) Beschrieben in Scherer's Allgemeines Journal der Chemie 1802, Bd. VII, p. 617. Ein Auszug hiervon in Gilbert's Annalen der Physik, 1802, Bd. XI, p. 396.

Lagen sichtbar wurden. Als die Säule noch mit fünf Lagen erhöht wurde, zu denen man statt der Kohlenplatten, die auf die angegebene Art bereitet waren, Platten aus *gewöhnlichen Holzkohlen* nahm, war alle galvanische Wirkung verschwunden. Unsere *Schmiedekohlen* sind nicht vollkommen verkohlt, enthalten noch Harztheile und zeigen sich deshalb in der Säule ebenso unwirksam wie die gewöhnlichen *Steinkohlen,* die kein Leitungsvermögen äussern."

Hierzu bemerkte Gilbert: „Dasselbe fand auch Prof. Böckmann in Carlsruhe, der auf einem rauh gehauenen ebenen Steine sich durch Abreiben 30 Kohlenplatten aus gewöhnlichen Holzkohlen bereitet hatte. Er mochte sie mit Silber oder Zink zu einer Volta'schen Säule aufschichten, sie blieben immer unwirksam. Vielleicht, dass sie, nochmals gebrannt, sich ebenso wirksam gezeigt haben würden als die oben beschriebenen Kohlenplatten."

Curtet wieder behauptete: „*Coaks* oder sogenannte abgeschwefelte *Steinkohlen* sind zur Volta-schen Säule ebenso brauchbar als Holzkohlen.[1])

Brugnatelli's Kohlensäule. Da wir in chronologischer Ordnung mit der Aufzählung alles dessen vorgehen wollen, was mit der Kohle im Volta'schen Element und speciell mit reinen Kohlenelementen zusammenhängt, sei es uns gestattet, bei Erwähnung der nachfolgenden Versuche Brugnatelli's etwas von dem eigentlichen Thema dieses Capitels abzuschweifen, und der Vorgänge zu gedenken, welche in damaliger Zeit die elektrischen Eigenschaften der Kohle in den Vordergrund der wissenschaftlichen Discussion rückten. Es wird uns dies umsomehr gestattet sein, als die unten aufgeführten Versuche so ziemlich der Vergessenheit anheimgefallen sind; wenigstens haben wir sie in den seltensten Fällen, und auch da

[1]) Curtet: „Einige galvanisch-elektrische Beobachtungen über die Kohle." Journal de Chemie et Physique de Van Mons, 1803, tome II, p. 272. Gilbert's Annalen, 1803, Bd. XII, p. 361.

nur flüchtig, citirt gefunden. Heute, wo der Wasserstoff als Energieumwandler, und die Kohle als Lösungs-Elektrode wieder erhöhtes Interesse gewonnen haben, mag es nützlich sein, Ritter, Brugnatelli und Andere wieder nachzulesen.

Bei einem Versuche, welchen Simon im Jahre 1801 [1]) mit elektrischer Zersetzung destillirten Wassers anstellte, fand er, dass das Wasser am Zinkpole sich wie oxydirte Salzsäure verhalte, welche die Goldelektrode auflöste. Hisinger und Berzelius, Bucholz, Cruikshank u. s. w. beschäftigten sich mit der Frage, bis Pacchiani, Professor in Pisa, mit der Behauptung auftrat, dass „alle Metalle und Metallgemische, kurz alles, was zur Wasserzersetzung dienen kann, die Eigenschaft hat, sobald ein zur Oxygenentbindung hinlänglich starker elektrischer Strom hindurchgeht, Wasser in oxygenirte Salzsäure zu verwandeln." [2]) Ritter wies nach, dass in allen Fällen, wo Pacchiani Salzsäure aus destillirtem Wasser erhalten habe, dieselbe in der Flüssigkeit schon vorhanden gewesen sein müsse.[3]) Pfaff wieder erklärte die angebliche Salzsäure als Salpetersäure.[4])

Brugnatelli wiederholte die Experimente Pacchiani's und stellte seinerseits Versuche in einer anderen Richtung an. Bei Anwendung von Zink fand er auf der negativen Elektrode einen schwärzlichen Niederschlag, den er für *hydrogenirtes* („gewasserstofftes") Zink hielt. Er fand ferner, dass man „durch die Wirkung des Galvanismus aus destillirtem Wasser abgesondert sowohl Salzsäure

[1]) Gilbert's Annalen der Physik, 1801, Bd. VIII, p. 36; Bd. IX, p. 385.

[2]) Brief Pacchiani's an Fabroni. Annales de Chimie, tome LVI. (Brumaire XIV.) Journal für die Chemie und Physik, 1806, Bd. II, p. 138.

[3]) „Ueber Salzsäure und Natron durch Galvanismus aus Wasser." Von J. W. Ritter. Journal für die Chemie und Physik, 1806, Bd. I, p. 36.

[4]) Obiges Journal, Bd. II, p. 335.

als Natrium erhalten könne, wenn man mit Golddrähten galvanisirt". Der Umstand, dass die Metalldrähte, welche man zum Galvanisiren des reinen Wassers anwendet, auf der Seite des negativen Poles eine schwärzere Rinde erhielten als auf der anderen, veranlasste Brugnatelli zu Versuchen mit Drähten aus verschiedenen Metallen, wobei er immer hydrogenirte Metalle mit Wasser verbunden (nämlich nicht Verbindungen eines Metalloxydes, sondern die eines reinen Metalles mit Wasser) erhalten zu haben glaubte.[1]) Er sprach nun von hydrogenirtem Gold, Silber, Kupfer u. s. w.

Brugnatelli wollte nun auch hydrogenirte Kohle nachweisen.[2]) Seine diesbezüglichen Versuche beschreibt er folgendermaassen: „Ich eilte, die Veränderung zu untersuchen, welche die Kohle im Wasser bewirken würde: ich nahm dazu vom Feuerherde ungefähr 1 1/2 Zoll lange glühende Kohlen, wie sie mir zu dieser Absicht am geschicktesten zu sein schienen, machte nach dem Erkalten kleine, ungefähr 3 Linien lange Stücke daraus, die ich an einem Ende durchbohrte. Durch die Oeffnungen zog ich Eisendrähte, wovon einer mit dem positiven, der andere mit dem negativen Pole einer starken

---

[1]) Das Hydrür des Kupfers (Würtz) und das des Eisens (Wanklyn) sind pulverförmige Substanzen, die keine metallische Eigenschaften besitzen. Man kann sogar Palladiumhydrür herstellen, kann es aber wegen seiner grossen Instabilität nicht aufbewahren. (Graham). — Siehe auch eine Abhandlung Poggendorff's: „Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle" Annalen d. Physik u. Chemie, 1848, Bd. LXXV, p. 337.

[2]) „Chemisch-galvanische Beobachtungen. Von Ludwig Brugnatelli. Uebersetzt von Prof. Wolff in Berlin." Journal für die Chemie und Physik, 1806, Bd. I, p. 81. — Brugnatelli, Arzt, war damals Professor der Chemie an der Universität zu Pavia. — Er war auch Herausgeber des „Giornale di Fisica, Chimica e Storia naturale, ossia Racolta di Memorie sulle Scienze, Arti e Manufatture ad esse relative." Brugnatelli glaubte noch im Jahre 1800 an eine „elektrische Säure" (ossi elettrico), die, sobald sie in Bewegung sei, „die Metalle etwas auflöse und mit sich eine beträchtliche Strecke fortführe".

Säule verbunden war. Jedes Stück Kohle war bis über die Hälfte in reines Wasser in besonderen Röhren eingetaucht, die an dem unteren Ende mit einer Blase verschlossen und bis zur Hälfte ihrer Länge in einen gemeinschaftlichen, auch mit Wasser gefüllten Recipienten gestellt waren.

„Während der ganzen Zeit des Versuches fand am positiven Pole sehr beträchtliche, am negativen Pole hingegen sehr geringe Gasentwickelung statt. Nach 24stündiger galvanischer Wirkung fand ich kohlensaures Natrium in dem Wasser der negativen Röhre: die positive hingegen, die eine sehr grosse Menge Gas geliefert hatte, zeigte nur schwache Spuren von diesem Salze. Die Kohle des positiven Poles hatte ihre schwarze Farbe behalten, die des negativen war merklich gebleicht, indem sie sich mit dem freigewordenen Wasserstoff verband.

„Ich vermuthe, dass die Kohle, sobald sie durch die galvanische Wirkung hydrogenisirt worden ist, *sogleich ihre leitende Eigenschaft verändert und,* wie das Gold, *in einer anderen, die mit ihr in Berührung gebracht wird, den Gegensatz hervorruft,* wie sich dies an präparirten Fröschen zeigt; *dass man aus 100 negativ galvanisirten Kohlenscheiben und ebenso viel Scheiben von reiner Kohle eine wirksame vegetabilische Säule werde errichten können,* wenn man zwischen jedes Paar Kohlenscheiben zwei Scheiben von angefeuchteter Pappe legt.[1])

Hydrogenirte Leiter und Verbrennungstheorien. Ritter beschäftigte sich in eingehender Weise mit den Brugnatelli'schen Versuchen, umsomehr als er in denselben, speciell was die Hydro-

[1]) Eine „vegetabilische" Säule wurde im Jahre 1805 von Baronio in Mailand construirt und von der französischen galvanischen Societät überprüft. Sie bestand aus Scheiben von in Essig gekochtem Nussbaumholz, Scheiben aus Rettig und rothen Rüben. Auf der untersten Scheibe wurde ein Blatt Löffelkraut (Cochlearia), auf die oberste ein Streifen von in Weinessig getränktem Löschpapier angebracht. Die Säule ergab keine Wirkung, obwohl Baronio das Gegentheil behauptete.

genationen betraf, eine Bestätigung seiner eigenen Versuche sah. „Wirklich" — sagte er in einem an Gehlen gerichteten Briefe[1]) — „sollte man es nun ernster ins Auge fassen, dass es keine einzige Classe von (unzerlegten) *Combustibilien* mehr giebt, die nicht ebensogut wie das Phänomen der Oxygenation, auch dasjenige der Hydrogenation, an einzelnen Individuen aus ihnen wenigstens, zu zeigen im Stande ist. Und ist es allerdings bereits gewiss, dass die galvanischen Ladungen der Metalle in nichts als Oxygenationen und Hydrogenationen bestehen (was für Ungewissheit auch immerhin noch über die wahre Vertheilung beider an jenen herrschen möge), und sind schlechterdings alle Metalle (ja auch die Kohle, der Graphit, die Kiese u. s. w.) einer solchen Ladung fähig (wie sie das, und ohne eine Ausnahme, sind), so ist uns endlich kein einziger oxydirbarer Körper mehr übrig, der nicht zu gleicher Zeit auch hydrogenirbar wäre . . . . ."[2]) Die Hydrogenibilität der Körper erschien Ritter als die von der Natur ausgedachte Anstalt, „auch das minder Combustible einer wirklichen Verbrennung fähig zu machen. Dass jedes Hydrure verbrennlicher ist als das, von dem es dies ist, ist eine Wahrheit, die wohl ohne Beispiel eines Gegentheiles sein wird" . . . .

Die Versuche Brugnatelli's fallen in eine Zeit, als man sich mit Combustibilien, besonders Kohle,[3]) und mit neuen Verbrennungstheorien be-

---

[1]) „Ueber verschiedene physikalisch-chemische Gegenstände. Von J. W. Ritter. Ein Schreiben an A. F. Gehlen." München, 23. August 1806. Journal für die Chemie und Physik, 1806, Bd. I, p. 362

[2]) Schweigger schlug vor, „im Papinischen Topfe bei Ausschluss der atmosphärischen Luft Versuche mit Hydrogen und Metallen anzustellen, um womöglich durch Einfluss der Hitze und des dadurch entstehenden ungeheuren Druckes des eingeschlossenen reinen Wasserstoffgases jene beabsichtigte chemische Vereinigung zu bewirken". — Journal für die Chemie und Physik, Bd. IV, p. 279.

[3]) Priestley, einer der eifrigsten Vertreter der alt gewordenen phlogistischen Anschauung, stand damals im Kampfe mit der neueren

fasste. Die phlogistische Theorie hatte einen Brennstoff, ein *Phlogiston*, angenommen, der in allen Körpern enthalten sein sollte. Jeder brennbare Körper war zusammengesetzt; die Verbrennung war eine Zersetzung. Die Metalle waren aus Grunderde und Phlogiston zusammengesetzt. „Phlogiston war" — sagte Oersted[1]) — „eine Ziffer, ein X, womit man den unbekannten Grund der Verbrennung bezeichnete. Die antiphlogistische Theorie leugnete das Vorhandensein des Phlogistons: die Verbrennung war nicht mehr eine Decomposition, sondern eine Composition, eine Verbindung mit dem Sauerstoffe. Die antiphlogistische Lehre wurde erst durch die Entdeckung der Bestandtheile des Wassers vollendet".

Ritter, der an die Einfachheit des Wassers glaubte, suchte zu erweisen, dass die chemischen Veränderungen des Wassers auf einer elektrischen Kraftvertheilung beruhen und gab dadurch der ganzen Lehre von der Zusammensetzung des Wassers einen anderen Gesichtspunkt. „Die elektrische Reihe" — sagt Oersted weiter — „geht mit der Brennbarkeit parallel, so dass die positiveren Körper zugleich die brennbareren, die negativen hingegen die weniger brennbaren sind. Es entsteht also eine neue Verbrennungstheorie. Die Verbrennung des Wasserstoffes ist nur eine Vereinigung zwischen dem Positiven desselben und dem Negativen des Sauerstoffes. Die Flamme ist eigentlich ein ununterbrochen erneuerter, elektrischer Funke.

---

französischen Chemie, und einer seiner Haupteinwürfe gegen dieselbe war, dass Hammerschlag mit sorgfältig getrockneten Kohlen vermischt, in der Glühhitze *brennbare Luft* im grösstem Ueberflusse entwickelte, anstatt dass sich nach *Lavoisier's* System unter diesen Umständen lediglich kohlensaures Gas bilden sollte. Adet, Berthollet, Foucroy, Woodhouse, Cruikshank, Guyton u. s. w. betheiligten sich an dem Streit, der vor allem zu eingehenden Untersuchungen über die Natur der Kohle Anlass gab.

[1]) H. C. Oersted: „Betrachtungen über die Geschichte der Chemie." Journal für die Chemie und Physik, 1807, Bd. III, p. 194.

Oder richtiger gesagt, Licht und Wärme werden hervorgebracht, weil diese Wirkungen die nämlichen Elementaractionen haben als die Elektricität. Was aber von der Verbrennung des Wasserstoffes gilt, das gilt von jeder Verbrennung: da jeder brennbare Körper durch sein Positives brennbar ist und brennt, wenn dieses mit dem Negativen verbunden wird. Wir nehmen auf diese Weise mit den Phlogistikern einen inneren Verbrennungsgrund, mit den Antiphlogistikern einen äusseren an, wir weichen aber von ihnen ab, indem wir nicht annehmen, dass diese materiell sind . . . . ."

Löslichkeit der Kohle. Ihre Absorbtionsfähigkeit für Sauerstoff. In dieselbe Zeit fallen Hatchett's Untersuchungen über die Wirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf Kohle und kohlenstoffhältige Substanzen.[1]) In denselben ist davon die Rede, dass Erdharze, Steinkohlen und Holzkohle sich in Salpetersäure auflösen und dabei gelbliche, rothbraune oder glänzendbraune Rückstände zurücklassen. Proust veröffentlichte im Jahre 1805 eine Abhandlung über die Geschichte der Steinkohlen,[2]) in welcher er ebenfalls berichtet, dass Steinkohlen oder Holzkohlen mit einer Salpetersäure von 40° erhitzt, sich langsam auflösen und eine verpuffende Substanz zurücklassen. — Morozzo hatte schon früher im Journal de Physique zwei Abhandlungen mitgetheilt „über viele Eigenschaften der Kohle, aus denen sich ein grosser Gehalt an Feuerstoff *(fuoco principio)* zu ergeben scheint, über die ungleiche Menge desselben in verschiedenen Kohlen, ihre ungleiche Fähigkeit, die verschiedenen Gasarten zu absorbiren". Er untersuchte im Jahre 1804 die Erscheinungen, welche Kohle, unter

[1]) „Ueber eine künstliche Substanz, welche die Haupteigenschaften des Gerbstoffes besitzt." Philosophical Transactions, 1805. Journal für die Chemie und Physik, 1806, p. 543.

[2]) Journal de Physique, tome LXIII, p. 320, 338. Journal für die Chemie und Physik, 1807, Bd. III, p. 13.

Wasser den Sonnenstrahlen ausgesetzt, hervorbringen möchte, und fand dabei, dass „die Kohle die Eigenschaft besitze, aus dem den Sonnenstrahlen ausgesetzten Wasser eine grössere Menge Sauerstoffgas zu entwickeln und dass sie wahrscheinlich selbst einen Antheil davon hergebe".[1])

Brugnatelli's weitere Versuche mit Kohlensäulen. In einer späteren Abhandlung[2]) berichtete Brugnatelli: „In meinen chemisch-galvanischen Beobachtungen, die ich dem Institute vorzulegen die Ehre hatte, habe ich eine neue Eigenschaft der Kohle angezeigt, nämlich vermittelst des elektromotorischen Apparates sich mit Wasserstoff *(Flogogene)*, der allgemein verbreiteten Grundlage der organischen Substanzen zu vereinigen, und damit eine besondere, durch mehrere Eigenschaften ausgezeichnete Verbindung zu bilden, die ich *Wasserstoffkohle*[3]) *(carbone flogogenato)* nannte.

„Aus den interessanten Untersuchungen der berühmten Chemiker Senebier, Fontana, Priestley und Rouppe ist es bekannt, dass dieses Brennliche, wenn es geglüht und im Verschlossenen ausgelöscht wird, die Fähigkeit erhält, verschiedene Gasarten, und darunter auch das Wasserstoffgas, wenn es mit ihnen in Berührung gebracht wird, einzusaugen, und zwar in der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre und augenblicklich. Aber es ging aus diesen Versuchen zugleich hervor, dass

---

[1]) Morozzo: „Sopra il gaz molto ossigenato, que si ottiene dal carbone, messo nell' aqua esposta al raggi del sole." Uebersetzt von Gehlen. Journal für die Chemie und Physik, 1806, Bd. II, p. 159. Morozzo war Präsident der Akademie der Wissenschaften zu Turin.

[2]) „Beobachtungen über einige besondere Eigenschaften der Kohle. Dem italienischen Nationalinstitut mitgetheilt von L. Brugnatelli. Aus der vom Herrn Verfasser geneigt mitgetheilten Handschrift übersetzt von Gehlen." Enthalten im Journal für die Chemie und Physik, 1806, Bd. II, p. 553.

[3]) Anmerkung Gehlen's: „*Wasserstoffkohle* und *Kohlenwasserstoff*, wie Wasserstoffschwefel und Schwefelwasserstoff."

das Wasserstoffgas mit der Kohle sich vereinige, ohne ihre physisch-chemischen Eigenschaften auf irgend eine Weise zu verändern, wie ich mich selbst davon überzeugt habe; und dass das eingesogene Gas aus der Kohle in einer Wärme, die noch nicht die Siedhitze des Wassers erreicht, sich wieder entwickle.

„Um die Wasserstoffkohle in der kürzesten Zeit, und ohne sich des elektromotorischen Apparates oder des Galvanismus zu bedienen, zu erhalten, darf man nur die glühende Kohle in Wasser tauchen, bis sich Wasserstoffgas entwickelt. Ein Theil des eben entstehenden Wasserstoffes verbindet sich mit der Kohle, während ein anderer Theil gasförmig wird, wobei er sich mit Kohlenstoff verbindet, und so Kohlenwasserstoffgas *(gas flogogene carburato)* darstellt.

„Aber wie sich die Kohle gleich einigen Metallen hydrogenirt, so ist sie, gleich diesen, auch fähig, sich zu thermoxydiren,[1]) und dieses ist wieder eine neue, sehr merkwürdige Eigenschaft der Kohle. Die Thermoxydirung derselben kann geschehen, wenn man vermittelst ihr das Wasser des positiven Poles, da wo sich Thermoxygen entwickelt, galvanisirt; letzteres verbindet sich dann, so wie es erzeugt wird, mit der Kohle aufs innigste.

„Diese Verbindung kann ferner sehr leicht vermittelst des thermoxygenirtsalzsauren Gases *(gas ossimuratico termossigenato)* erhalten werden. Man darf dazu nur gewöhnliche elektromotorische Kohle einige Minuten hindurch in das erwähnte Gas tauchen. Letzteres zersetzt sich in Berührung mit Kohle,

---

[1]) Anmerkung Gehlen's: „Ich muss mich der Nomenclatur des Verfassers, seinem Wunsche gemäss, bedienen, da ihr eigenthümliche Vorstellungen zu Grunde liegen, nach welchen z. B. der Sauerstoff in den Verbindungen in einem verschiedenen Grade von Wärmestoffung, Begeistung u. s. w. vorhanden ist."

ohne grosse Temperaturerhöhung und ohne eine Spur von Kohlensäure *(ossicarbonico)* zu bilden; aber die Kohle eignet sich das Thermoxygen an und thermoxydirt sich. Es befindet sich nachher auch etwas gewöhnliche Salzsäure *(ossimuratico semplice)* in freiem Zustande darin, wovon man sie durch Abwaschen mit reinem Wasser befreien kann.

„Anstatt des thermoxygenirtsalzsauren Gases kann man mit gleichem Erfolge sich der Salpetersäure *(ossiseptonico)* bedienen, die bekanntlich das Oxygen mit Wärmestoff *(termico)* gesättigt oder als Thermoxygen enthält. Bringt man elektromotorische Kohle einige Zeit in die genannte concentrirte Säure, so thermoxydirt sie sich, wie ein Metall, in der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre, und zugleich entwickelt sich daraus oxydirtes Stickgas *(ossido di septono gasoso)*, welches man unter einer Glocke auffangen kann. Durch Erhitzung von concentrirter Salpetersäure mit Kohle in verschlossenen Gefässen erhielt ich dieses Gas in grosser Menge im reinsten Zustande.

„Wenn die vermittelst Salpetersäure thermoxydirte Kohle noch mit einem Antheile derselben geschwängert ist, darf man sie nur so lange an der Luft liegen lassen, bis die Säure gänzlich zersetzt worden und die Kohle vollständig geschmacklos und ohne Wirkung auf Lackmustinctur zurückbleibt. Man kann die in der Kohle befindliche freie Säure auch durch Eintauchen in eine Kaliauflösung fortschaffen, aber dieses Verfahren ist ganz überflüssig.

„Das Licht befördert die Zersetzung der Salpetersäure durch die Kohle ganz ausnehmend; denn, setzt man mit Salpetersäure befeuchtete Kohle dem Sonnenlicht aus, so entwickelt sie oxydirtes Stickgas, und bleibt zuletzt völlig geschmacklos zurück, wobei sie sich ganz vortrefflich thermoxydirt. Dieser Beobachtung zufolge brachte

ich Kohlenstückchen unter eine mit Wasser, das mit Salpetersäure säuerlich gemacht war, gefüllte Glocke von Krystallglas, die umgekehrt in einer mit demselben Wasser gefüllten Schale dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Die Kohlen waren vorher in säuerliches Wasser getaucht und dadurch die in ihren Zwischenräumen befindliche Luft ausgetrieben worden, und nahmen den Boden der Glocke ein. Die Gasentwickelung dauerte ununterbrochen drei Tage lang, und hörte dann ganz auf. Das angesammelte Gas zeigte sich bei der Prüfung als ganz reines oxydirtes Stickgas; das Wasser war ganz geschmacklos geworden, auch die Kohle hatte keinen Geschmack, war aber sehr gut thermoxydirt.

„Die thermoxydirte Kohle ist in ihrer physischen Beschaffenheit nicht merklich verändert, ausgenommen, dass sie nach Maassgabe der Menge des damit in Verbindung getretenen Thermoxygen an Gewicht zugenommen hat.

„Bei der Prüfung auf ihre elektromotorische Kraft vermittelst des Condensators und Elektrometers, zeigte sie mit einer Zinkplatte an dem Strohhalmelektrometer 8^0, während die reine Kohle mit demselben Metalle 4^0, und die Wasserstoffkohle nur $^1/_2{}^0$ gab. Prüft man reine Kohle *(carbone vergine)* mit Wasserstoffkohle auf der Zunge, so erregt letztere den sauren Geschmack und ist positiv; im Gegentheil ist die erstere bestimmt positiv, wenn sie mit thermoxydirter Kohle in Berührung gebracht wird. Präparirte Frösche zucken lebhaft, wenn sie mit dem Rücken auf eine reine Kohle gelegt werden und diese mit Wasserstoffkohle oder thermoxydirter Kohle, welche auf den Beinen oder Schenkeln angebracht sind, in Berührung gesetzt wird.

„Mein berühmter College Volta hat jetzt eine neue Scala der festen Elektromotoren aufgestellt, auf welcher thermoxydirte Kohle sich an der Spitze befindet. Folgendes ist diese Scala:

Thermoxydirte Kohle,	— — — — — —
Thermoxydirtes Gold,	Semidor *(Oricalco)*,
— — — — — —	Verschiedene Bronze-
— — — — — —	arten
Krystallisirt. schwarzes	— — — — — —
manganes Thermoxyd,	— — — — — —
Graphit,	Spiessglanz,
Gemeine Kohle,	Zinn,
Gold,	Blei,
Silber,	— — —
Platin,	Zinnfolie,
Kupfer,	Wasserstoffkohle,
Messing *(Ottone)*,	Zink.

„Es war noch zu untersuchen, ob der oben entstehende Wasserstoff die Kohle entthermoxydire, wie er dies bei einigen Metallen thut. Zu diesem Behufe legte ich ein Stück thermoxydirte Kohle, aus welcher die in den Zwischenräumen befindliche Luft durch Untertauchen in Wasser ausgetrieben worden, auf ein Stück Zink, und band sie vermittelst eines seidenen Fadens zusammen. Ein anderes Stück thermoxydirter, von Luft befreiter Kohle verband ich auf dieselbe Art mit einer Bleiplatte. Die beiden Paare tauchte ich in zwei besondere Gefässe mit gemeinem Wasser, worin sie acht Stunden blieben, nach Verlauf welcher Zeit ich in beiden Recipienten metallisches Thermoxyd gebildet fand. Die Temperatur stand auf $+ 16^0$ *De Luc.* Als die Paare aus dem Wasser genommen wurden, fand sich in beiden die Kohle vollkommen entthermoxydirt. In diesem Versuche zeigte sich nie irgend eine Gasentwickelung eher als bis die Kohle entthermoxydirt war: alsdann verband sich ein Theil des eben entstehenden Wasserstoffes mit der Kohle und ein anderer Theil entwich gasförmig in Gestalt von Bläschen.

„In meinen chemisch-galvanischen Beobachtungen machte ich den Vorschlag, eine Säule aus

festen vegetabilischen Substanzen zu errichten, so dass man Scheiben von Wasserstoffkohle mit anderen von reiner Kohle paarte, und die Paare, wie gewöhnlich, durch einzelne Scheiben von angefeuchteter Kohle trennte. Aber die seitdem in Gesellschaft meiner berühmten Collegen Volta und Configliacchi über diesen Gegenstand unternommenen Versuche haben mich gänzlich überzeugt, dass die Wirkung der Wasserstoffkohle von äusserst kurzer Dauer ist, und dass sich dann der vorgesetzte Zweck nicht damit erreichen lässt. Einen grösseren Erfolg versprach die thermoxydirte Kohle; theils weil dieser Zustand weit dauerhafter ist, theils weil sie in ihrer elektromotorischen Kraft von der reinen Kohle ziemlich weit absteht. Sie verhält sich in dieser Hinsicht zu der reinen Kohle, *wie das Kupfer zum Zink.* Es wurde demnach eine Säule aus mehreren Paaren von thermoxydirter und reiner Kohle, mit dazwischen gelegten, in blossem Wasser getränkten Scheiben errichtet, und wir erhielten sehr starke Zeichen von Elektricität, stets im Verhältnisse der Anzahl der Paare, aus welchen die Säule bestand.

„Die Leichtigkeit, womit die Kohle in Berührung mit Wasser, das sich im Kreise des elektromotorischen Apparates befindet, sich, je nachdem sie auf der Sauerstoff- oder Wasserstoffseite ist, thermoxydirt und phlogogenirt, erregte die Vermuthung bei mir, dass man vermittelst reiner Kohle eine Säule von der Art, welche Ritter *„Ladungssäule"* nennt, erhalten würde. In dieser Absicht wurde eine *Säule von 120 elektromotorischen Scheiben von reiner Kohle, zwischen welche Scheiben von mit Wasser getränkter Kohle gelegt wurden, errichtet.* Diese, für sich unwirksame Säule wurde auf die Fläche des positiven Poles eines starken, aus zwei unter sich verbundenen Säulen bestehenden Apparates gesetzt, und vermittelst eines von der obersten Kohlenscheibe ausgehenden Metallbleches mit dem nega-

tiven Pole der metallischen Säule in Verbindung gesetzt. Nach einer Stunde wurde die Säule aus Kohlenscheiben von der Volta'schen, von der sie einen Theil ausmachte, heruntergenommen, und da fand man sie viel wirksamer und stärker als die von Ritter beschriebene. Die Kohle übertrifft auch in dieser Hinsicht das Gold selbst. Die Wirksamkeit der erwähnten secundären Säule aber ist von kurzer Dauer, indem die Fläche der Wasserstoffkohle sich sehr leicht entphlogogenirt und dadurch unwirksam wird" . . .

So weit Brugnatelli. Die Sache machte damals in der wissenschaftlichen Welt einiges Aufsehen, doch hörte man nichts über eine wirkliche Anwendung der bloss aus Kohle bestehenden Säule.

Auch Brugnatelli selbst schien sich nicht weiter mit dem „vegetabilischen" Element befasst zu haben. Wenigstens finden wir in der späteren Literatur der damaligen Zeit, zu welcher Brugnatelli unausgesetzt beitrug, nichts Neues darüber angeführt.

Davy's Anregung zu einem Kohlenelement. Humphry Davy's Abhandlung „Ueber einige chemische Wirkungen der Elektricität", vorgelesen am 20. November 1806 in der Königlichen Societät zu London, beherrschte von nun an das allgemeine Interesse.[1]) Hie und da tauchte noch eine verspätete Arbeit über „Salzsäure- und Natronerzeugung durch Galvanismus" auf, aber das Interesse daran, selbst wenn die Arbeit von Volta herstammte,[2]) war verschwunden, und die weiteren Davy'schen Versuche, besonders aber die über die Zerlegung der Alkalien, standen auf der Tagesordnung[3]) und

---

[1]) Annales de Chimie, 1807, tome LXIII. Uebersetzt von Pfaff und veröffentlicht im Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie, 1808, Bd. V.

[2]) Brief Volta's an seinen Zögling und Freund Baronic.

[3]) Mit der Wiederholung der Davy'schen Versuche beschäftigten sich Gay-Lussac, Thenard, Erman, Simon, Klaproth, Ritter

machten selbst Brugnatelli sein Kohlenelement vergessen.

Für den Gegenstand, der uns in diesem Buche beschäftigt, hat bloss folgender Auszug aus der obcitirten Abhandlung Davy's Interesse: „.... Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die elektrischen Zersetzungen der Neutralsalze in verschiedenen Fällen zu ökonomischem Behufe werden angewandt werden können. *Gute Kohle und Reissblei, oder* Kohle *und* Eisen *könnten dann als Erreger dienen, und eine solche Zusammensetzung, wenn man sie nach einem angemessenen Maassstabe machte, würde, wie man glauben darf, ohne viele Mühe und Aufwand Säure und Laugensalz in grossen Quantitäten liefern, wenn man das zu zersetzende Neutralsalz in jede Reihe brächte.*"

Spätere Anregungen zur Anwendung von Kohle im Volta-Elemente. Cheuvreusse[1]) wies im Jahre 1823 auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Kohle hin, und schloss daraus: „Es wäre möglich, elektrische Säulen herzustellen, welche über die üblichen den Vorzug der Billigkeit hätten, wenn man in denselben das Kupfer durch Hochofenkohle oder durch Kohle, welche hohen Temperaturen ausgesetzt war, ersetzen würde.[1])

Von A. C. Becquerel begonnene und von E. Becquerel fortgesetzte Versuche[2]) führten die Beiden zur Ueberzeugung, dass zwei Elektroden aus derselben leitenden Substanz, in Verbindung mit einer leitenden Flüssigkeit, ein Volta-Element bilden können: vorausgesetzt, dass eine der Elektroden, oder aber die sie benetzende Flüssigkeit,

---

und Andere. Hier begegnen wir auch dem Namen Seebeck's, des angeblichen Erfinders des Thermoelementes.

[1]) Cheuvreusse: „Recherches physico-chimiques sur le charbon." Annales de Chimie et de Physique, 1825, tome XXIX, p. 426.

[2]) „Effets électriques produits au contact des solides et des liquides en mouvement." Traité d'Electricité par Becquerel et Edmond Becquerel. Paris, 1855, tome II, p. 447.

in Bewegung seien. Zwei Kohlenelektroden in einer Flüssigkeit geben einen Strom, wobei die fixe Elektrode positiv, die sich bewegende aber negativ ist. Die Flüssigkeit wurde in anderen Experimenten durch einen Brei aus Coakspulver und verdünnter Schwefelsäure ersetzt, wodurch die elektrische Wirkung erhöht wurde; von zwei eintauchenden Platinelektroden wurde die sich drehende positiv, die fixe Elektrode aber und der Kohlenbrei waren negativ. Die weiteren Versuche in dieser Richtung haben für uns kein Interesse, da sie sich bloss auf die Depolarisirung negativer Elektroden beziehen.

In einer Notiz über eine Volta'sche Säule berichtete Schönbein[1]) im Jahre 1840, dass ihm sein Freund Cooper in London mitgetheilt habe, „es sei ihm gelungen, äusserst kräftige Säulen nach dem Grove'schen Princip zu bauen und darin das Platin durch Kohle zu ersetzen". Im Besitze einer kleinen Quantität graphitartiger Kohle construirte sich Schönbein einen winzigen fünfpaarigen Apparat, dessen Elemente aus amalgamirtem Zink und besagter Kohle bestanden. Letztere liess er in concentrirter Salzsäure eintauchen, die in einer porösen Thonzelle enthalten war, und diese umgab er mit Zinkblech und gesäuertem Wasser. „Die chemischen Effecte" — erzählt Schönbein — „welche mir diese Miniatursäule lieferte, waren in der That überraschend gross und kamen denen sehr nahe, welche ein Platinapparat von gleichen Dimensionen gewährt. Aus diesen Angaben erhellt, dass bei Constructionen Grove'scher Säulen anstatt des theuren Platins recht gut Kohle angewendet werden kann, nur muss diese, soll sie für einen solchen Zweck

[1]) Annalen der Physik und Chemie, 1840, zweite Reihe, Bd. XIX, p. 589 — In Bd. LX derselben Annalen vom Jahre 1843 ist auch die Beschreibung der Silliman'schen Batterie enthalten, in der Elektroden aus künstlichem Graphit angewendet wurden.

tauglich sein, ein möglichst grosses Leitungsvermögen besitzen. Holzkohle, wenn lange und sehr heftig geglüht, dürfte sich vollkommen hierzu eignen."

In einem vom 1. December 1841 datirten Briefe berichtete Bunsen, damals Professor in Marburg, dem Herausgeber der „Annalen der Physik und Chemie," Poggendorff, von einer Zink-Kohlenbatterie. Die Kohle, durch mehrtägiges Glühen erhalten, war so wirksam, „dass ein einziges kleines Paar, welches in einem kleinen Trinkglase Platz hatte, bei Anwendung von rauchender Salpetersäure einen Strom erzeugte, der einen 9 *mm* dicken und 205 *mm* langen Platindraht constant im Glühen erhielt". Bunsen veröffentlichte später auch Weiteres über seine Batterie. „Ich habe mich", heisst es in diesem Aufsatze, „in dieser Zeit mit einigen Versuchen über die vortheilhafteste Construction einer Zink-Kohlebatterie beschäftigt, die zu sehr befriedigenden Resultaten geführt haben. Man erhält durch heftiges Glühen eines Gemenges von Steinkohlen und Coaks eine poröse, aber ausserordentlich feste, fast metallglänzende Kohle, die sich sehr leicht mit den Werkzeugen der Holzarbeiter bearbeiten lässt und die dem Platin in der elektrischen Spannungsreihe sehr nahe steht Die eigenthümliche Beschaffenheit dieser Kohle macht es möglich, sie in der Gestalt von Zellen anzuwenden, wodurch die bei den constanten Batterien nöthigen porösen Thonzellen entbehrlich werden ....." [1])

[1]) Poggendorff beschäftigte sich eingehend mit der Bunsen'schen Batterie, kam jedoch zu dem Schlusse: „Ich gebe zu, dass die Kohlenbatterien neben denen aus Platin einen ehrenvollen Platz behaupten werden; nur verdrängen werden sie, meiner Meinung nach, dieselben nicht." — Annalen der Physik und Chemie, 1841, zweite Reihe, Bd. XXIV, p. 430. — Bunsen veröffentlichte sodann eine ausführliche Anweisung zur Herstellung von Kohlenelektroden, welche Poggendorff's Bedenken theilweise beseitigten. — Annalen der Physik und Chemie, 1842, Bd. LV, p. 265.

Mit dem Bunsen-Element trat die *Kohle* definitiv in die Construction der Volta-Elemente ein, und hier beginnt auch ein neuer Abschnitt in der Geschichte der Elemente, die noch immer „galvanische" genannt werden, obwohl sie von Volta erfunden und von Davy entwickelt wurden.

Es würde zu weit führen, wollten wir alle Volta'schen Zellen namentlich anführen, in welchen die Kohle als Elektrode Verwendung gefunden hat. In den allermeisten Fällen wurde sie dem *Zink* gegenübergestellt; doch auch in Zellen, wo *Kupfer, Aluminium, Blei, Magnesium* u. s. w. als lösbare Elektrode fungiren, bildet sie die negative oder auch die „Ableitungs"-Elektrode. Die Form, in der die Kohle gebracht wurde, ist die denkbar verschiedenste; bald wurde sie in Form von Stäben, Prismen, Platten, Hohlcylindern, bald wieder in losen Stücken, auch als Pulver, in Breiform u. s. w. angewendet. In einigen Zellen bildet die Kohle die poröse Scheidewand zwischen zwei Abtheilungen, in anderen ersetzt sie wieder die poröse Thonzelle, und dient hie und da auch als Gefäss für die Zelle selbst. Als Curiosum möge noch erwähnt werden, dass die Kohlenelektrode in einer Zelle (Palagi) aus losen Stücken besteht, welche auf Kupferdrähten, wie auf einem Rosenkranz, aneinander gereiht sind.

Die Kohlenelektrode wird zumeist in ihrer natürlichen Beschaffenheit, in vielen Fällen mit Kohlenklein, Coaksstücken u. s. w. umgeben, in die Zelle eingestellt. In manchen Zellen werden verkupferte oder auch platinirte Kohlenelektroden angewandt; es giebt aber auch solche, in welchen der Ueberzug aus plastischem Schwefel, Schwefelblei, Bleisuperoxyd u. s. w. besteht.

Hier ist immer nur von der Anwendung der Kohle als unlösbare Elektrode die Rede gewesen. Tommasi hat nachgewiesen, dass die EMK einer Zelle höher sei, wenn ihre unlösbare Elektrode aus Kohle bestehe, als dann, wenn dieselbe aus Platin wäre.

So weit hätte die Kohle ihre Rolle in der Volta'schen Zelle erfüllt, aber das ist es nicht, nach dem wir suchen: wir brauchen die Kohle eigentlich als *Lösungs*-Elektrode.

Volta'sche Zellen mit zwei Kohlenelektroden. Du Moncel, veranlasst durch die Wahrnehmung, dass in dem Leclanché-Elemente die Wirkung damit erhöht werde, dass man die Kohlenelektrode mit Kohlenklein umgiebt, unternahm eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand, welche in einem der französischen Akademie im Jahre 1872 vorgelegten Berichte niederlegt sind. In demselben führt Du Moncel aus, dass die Kohlenelektrode bloss dadurch, dass sie sich in einem Gemische kleiner Kohlenstücke befinde, ein höheres Potential annehme, als wenn sie von dieser Agglomeration nicht umgeben wäre. Er constatirte ferner, dass die Zunahme der Polarität so beträchtlich sei, dass man ein Element herstellen könnte, dessen eine Elektrode aus Kohle in Kohlenklein, die andere aber ebenfalls aus Kohle, in Form eines glatten Stabes, bestünde. In einem solchen Elemente verhält sich die einfache Kohle wie die Lösungs-Elektrode

Tommasi und Radiguet, angeregt durch die Versuche Du Moncel's, construirten nun im Jahre 1884 eine Volta'sche Zelle,[1]) deren beide Elektroden aus Kohle bestanden. Wir werden in einem späteren Abschnitte auf dieselbe zurückkommen.

Jablochkoff hatte sich lange bemüht, ein billiges Volta'sches Element herzustellen. Er dachte zuerst folgende Anordnung aus: Auf ein Kohlenplättchen wird ein in Seidenpapier gehülltes Natriumplättchen aufgelegt. Der Sauerstoff der Luft oxydirt das Natrium, und die hierbei entwickelte Reaction ruft elektrische Energie hervor. Jablochkoff, der sich

[1]) Note présentée à l'Académie des Sciences dans la séance du 21 Juillet 1884. — La Lumière Électrique, 1884, tome XIII, p. 228.

auch mit elektrolytischer Herstellung des Natriums befasste (franz. Patent Nr. 153.145 vom Jahre 1883) glaubte dieses Metall so wohlfeil herstellen zu können, dass der Kostenpunkt bei diesem Elemente nicht in Betracht gekommen wäre. Aber der Hauptfehler des letzteren war, dass sich seine Wirkung nicht unterbrechen liess, so lange es der Luft ausgesetzt war; man hätte es im Nichtgebrauchsfalle hermetisch abschliessen müssen. Jablochkoff dachte vorerst daran, das Element mit einem Accumulator zu verbinden, construirte aber später ein Element mit drei Elektroden, das er „Auto-Accumulateur" nannte.[1]) Dasselbe besteht aus Kohle und Natrium, wie sein Vorgänger. Die eine Elektrode wird gebildet durch eine paraffinirte Kohlenschüssel. In dieselbe kommt das zu oxydirende Alkalimetall, worauf die Schüssel bis zum Rande mit einer schwammigen Masse, mit Sägespänen oder anderen hygroskopischen Substanzen gefüllt wird. Auf die volle Schüssel werden dann poröse Kohlenelektroden gelegt. Die Vorgänge im Elemente beschrieb Jablochkoff folgendermaassen: „Bei offenem Stromkreise bilden sich zwischen Kohlenschüssel und Natrium locale Ströme; die Kohlenelektrode wird polarisirt und ihr Potential erhebt sich, bis es das des Natriums erreicht; die Wirkung hört auf und wird ein Minimum. Um den Stromkreis zu schliessen, werden die Leitungsdrähte an die beiden Kohlenelektroden angelegt; die Entladung beginnt, die localen Ströme nehmen ihrerseits ihre Wirkung wieder auf und ersetzen die Ladung der Elektrode in dem Maasse, als sie dieselbe verliert. Anstatt des reinen Alkalimetalles kann man auch dessen Amalgam anwenden. Auch kann anstatt Natrium ein anderes oxydirbares Metall, Zink oder Eisen angewendet werden, und wird in diesem Falle die

[1]) „Sur une pile nouvelle dite auto-accumulateur, par M. P. Jablochkoff. Note communiquée par M. Jamin à l'Académie des Sciences dans la séance du 11 mai 1885.

vorhin erwähnte schwammige Masse mit einer Kochsalzlösung feucht erhalten. Die EMK des Elementes ist bei Anwendung von Natriumamalgam 2·2 Volt, bei Anwendung von Zink 1·6, bei Anwendung von Eisen 1·0 Volt."

Von Grezel kennen wir drei Anordnungen Volta'scher Zellen, in welchen beide Elektroden aus Kohle bestehen[1])

I. Kohle als negative Elektrode, angesäuertes Wasser, poröse Zelle, Lösung von kohlensaurem Ammonium, positive Kohlenelektrode. Es soll hier Kohlensäure und schwefelsaueres Ammonium gebildet werden.

II. Negative Kohlenelektrode, poröse Zellen oder Pergamentpapier gefüllt mit Kupferoxyd, positive Kohlenelektrode. Bei geschlossenem Stromkreise bedeckt sich die Lösungs-Elektrode mit Sauerstoffbläschen, während an der negativen Elektrode metallisches Kupfer abgeschieden wird.

III. Negative Kohlenelektrode, verdünnte Salzsäure, poröse Zelle, gelöschter Kalk, positive Kohlenelektrode. Die Reactionen in dieser Zelle sind: $2\,ClH + Cu\,O = H^2\,O + Cl^2\,Ca$.

Volta'sche Zellen mit Kohle als Lösungs-Elektrode. Case hat wiederholte Versuche mit Zellen angestellt, in welchen die Kohle als Lösungs-Elektrode fungirte. Ein Element Platin-Graphit giebt, in Schwefelsäure eingetaucht, bei 25° C. eine EMK von 0·007 Volt. Sobald aber der Säure etwas Chlorkalium zugesetzt wird, erhebt sich die EMK bis zu 0·8 Volt und der Graphit zeigt Spuren von beginnender Zersetzung. Die Reactionen in dieser Zelle werden von Case folgendermaassen dargestellt: $3\,KClO^3 + 2\,H^2SO^4 = 2\,ClO^2 + KClO^4 + 2\,KHSO^4 +$

[1]) Tommasi: „Traité des piles électriques, Paris 1889, p. 312. In demselben Buche finden wir auch ein Element von Bartoli und Papasogli: Kohle als Lösungs-Elektrode, Gold oder Platin als negative Elektrode, gesättigte Lösung von kohlensaurem Natrium als Elektrolyt. EMK 0·10 bis 0·17 Volt.

H^2O. Es scheint, dass ClO^2 die oxydirende Substanz ist, welche von der Kohle unter Sauerstoffentwickelung und bei Bildung von Graphitsäure ($C^{11}H^4O^5$) zersetzt wird. Die Zelle polarisirt sich rasch.

Es müssen hier grosse Verluste durch locale Wirkungen auftreten, denn die Reactionen finden auch bei offenem Stromkreise statt. Case hat als Elektrolyt eine Mischung von Schwefelsäure und Chlorbioxyd versucht, und ist dann bei Platin-Graphitelektroden die EMK circa 0·7 Volt. Wenn man anstatt des Graphits amorphe Kohle, Retortenkohle anwendet, erhält man in Schwefelsäure 0·007 Volt, bei Hinzuthat von Kaliumchlorat jedoch 0·5 Volt. Nachdem die Verbindungswärme des Kohlenstoffes mit Sauerstoff, bei Endbildung von CO^2 einer EMK von 2·0594 Volt entspricht, müssen die Verluste in localen Wirkungen ausserordentlich gross sein.

Kohlenelektroden in der Elektrolyse. Bartoli und Papasogli haben nachgewiesen, dass bei der Elektrolyse verschiedener saurer und alkalischer Lösungen mit Graphitelektroden, die positive Elektrode disaggregirt werde.[1]) Aehnliche Resultate erhält man auch bei Elektroden von ganz reiner, mit Chlor bei Rothglut behandelter und ganz wasserstofffreier Retortenkohle. Die disaggregirte Kohle ist eine schwarze Substanz von muscheligem Bruch, der auf den abgebrochenen Stellen eine glänzende Substanz beigemengt ist und die von den Obgenannten *Mellogen* oder *Mellitogen* genannt wird.

Debray und Péchard haben gefunden, dass bei Elektrolyse von Salpetersäure die disaggregirte

---

[1]) Bartoli und Papasogli: „Ueber die Producte bei der Elektrolyse verschiedener saurer und alkalischer Lösungen mit Graphitelektroden." Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie, 1882, Bd. VI, p. 117. Dieselben: „Ueber die Elektrolyse der Phosphorsäure mit Elektroden von Graphit und Retortenkohle." Selber Band, p. 393.

Kohle Sauerstoff, Wasser und Stickstoff enthalte, welche der Kohle durch die Wirkung des elektrischen Stromes beigemengt wurden. Bei Elektrolyse von Salzsäure ist das an der positiven Elektrode entwickelte Gas ein Gemisch von Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff. Bei Elektrolyse von Schwefelsäure entwickelt sich an der positiven Elektrode bloss Sauerstoff und Kohlensäure. Bei Salpetersäure treten salpetersaure Dämpfe auf, die mit Kohlensäure gemischt sind. Bei diesem letzteren Experiment, wenn concentrirte Salpetersäure angewendet wird, disaggregirt sich die Kohle in sichtlichem Maasse. Ein Stab von 4 cm^2 Querschnitt ist in einigen Stunden aufgezehrt.[1])

Courtet und Collardeau haben gefunden, dass das an der disaggregirten positiven Elektrode entweichende Gas nicht reiner Sauerstoff, sondern eine Mischung desselben mit Kohlensäure sei.[2])

II.

Kohlenelemente mit schmelzflüssigem Elektrolyten.

Einleitung. Wir wollen nun zu den Verfahren übergehen, welche bei Umwandlung der Energie der Brennstoffe in elektrische Energie, eine vorhergehende Verbrennung, eine durch Verbrennung entstandene Wärmequelle voraussetzen. Bevor wir aber an die Aufzählung der diesbezüglichen Versuche schreiten, wollen wir kurz Einiges anführen, was die aus dem *Verbrennungsprocesse direkt abgeleitete elektrische Energie* betrifft, ohne auch nur

---

[1]) Debray et Péchard: „Note sur l'altération qu'éprouve le charbon de cornue, lorsqu'il sert d'électrode positive dans la décomposition des acides." Comptes rendus, 1887, tome 105, p. 27.

[2]) Comptes rendus, 1894, tome CXIX, p. 834.

den Versuch machen zu wollen, eine Uebersicht über die von verschiedenen Forschern darüber entwickelten Theorien geben zu können. Als Ausgangspunkt möge uns ein interessanter Brief Grove's aus dem Jahre 1854 dienen,[1]) in welchem er unter anderem anführt, dass er aus der Beobachtung der Döbereiner'schen Lampe auf seine Erfindung der Gasbatterie geführt worden sei. Oft sei es ihm in den Sinn gekommen — erzählt Grove — dass man, anstatt kostspieliges Zink und Säuren zur Erzeugung von Elektricität anzuwenden, Elektricität aus dem Verbrennungsprocesse in freier Luft hervorbringen könnte, und zwar aus der Verbrennung von gewöhnlicher Kohle, Holz, von Fetten u. s. w., was auf einmal Aussicht zur industriellen Verwerthung der Elektricität gäbe. Die Verwendung eines Elektrolytes sei jedoch hierbei eine conditio sine qua non. Aus diesen Betrachtungen sei er zu seinen Experimenten mit Flammen geführt worden. „In der Flamme" — sagt Grove weiter — „findet fortwährend ein chemischer Process statt, jedes Molecül Kohlenstoff oder Wasserstoff verbindet sich mit einem benachbarten Sauerstoffmolecül, und es giebt kein theoretisches Bedenken dagegen, dass eine solche Kette chemischer Actionen nicht auch Elektricität leiten sollte, obwohl dies die Gase in ihrem normalen Zustande nicht thun. Nachdem an einer Seite mehr Sauerstoff, an der anderen Seite mehr Kohlenwasserstoff vorhanden ist, muss — unbeachtet einiger molecularer Verbindungen, welche zum Volta'schen Strome nichts beitragen — eine gewisse Anzahl von Partikeln vorhanden sein, zu welchen die chemische Action in eine gewisse bestimmte Richtung gebracht wird, und dies sollte einen elektrischen Strom hervorbringen. Die Flamme ist — vom elektrischen Stand-

[1]) Brief an die Herausgeber des „Philosophical Magazine", datirt aus Etrétat, 6. October 1854. Abgedruckt im achten Bande der vierten Serie dieser Zeitschrift.

punkte — ein von Wasser oder Gas verschiedenes Medium, und dies verleiht ihr ein besonderes Interesse . . . ." Bei dieser Gelegenheit erwähnt Grove auch, dass er mit einer aus Flammen hergestellten Batterie, die er in einer Abendsitzung der Royal Institution vorführte, Jodcalium elektrolytisch zersetzte.

Elektricität beim gewöhnlichen Verbrennungsprocess. Bei den gewöhnlichen Verbrennungsprocessen zeigt sich der verbrennende Sauerstoff elektropositiv, das Feuer, respective der brennende Körper elektronegativ. Pouillet suchte dies bei Verbrennung von Kohle durch folgendes Experiment nachzuweisen. Ein cylindrisches Kohlenstück wurde, einige Centimeter entfernt, unter die untere Scheibe eines Condensators gestellt. Die Kohle wurde an ihrem unteren Ende mit einer Ableitung zur Erde versehen und sodann an ihrem oberen Ende angezündet.

Das aufsteigende Verbrennungsproduct, die Kohlensäure, bestrich den unteren Belag des Condensators und rief daselbst eine starke positive Ladung hervor. Setzte man nun das brennende Kohlenstück auf die obere Scheibe des Condensators, so lud sich diese mit negativer Elektricität, während das obere, brennende Ende der Kohle wie zuvor positiv blieb.

Pouillet suchte auch zu erforschen, ob bei Verbindung von Gasen, speciell aber bei Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff, eine Elektricitätsentwickelung stattfinde. Er verbrannte Wasserstoff, der aus einem verticalen Glasrohr austrat. Um die Flamme herum war eine Platinspirale angebracht, welche als Sammler der positiven Elektricität dienen sollte.

Sobald die Flamme zufällig an die Spirale rührte, hörte die Elektricitätsentwickelung auf. Um nun die positive Elektricität der Flamme ableiten zu können, nahm Pouillet eine kleine Platin-

spirale, führte sie in das Innere der Flamme ein — und dieses zeigte sich negativ. Dieses unverhoffte Resultat brachte Pouillet zu der Annahme, dass das Innere der Flamme, sowie die Spitze derselben, Elektricitäten entgegengesetzter Art besitzen müssten. Grove glaubte ebenfalls, dass in der Flamme ein Strom aufträte, der aber nicht thermoelektrischen Ursprunges sei. A. C. Becquerel hat später nachzuweisen gesucht, dass das beschriebene Phänomen auf thermoelektrische Wirkungen zurückzuführen sei.

Becquerel gab auch folgendes Experiment an, bei welchem man die elektrischen Vorgänge während der Verbrennung beobachten kann, und zwar ohne Einwirkung thermoelektrischer Einflüsse: Man nimmt ein Stück gut ausgebrannter Kohle, befestigt am oberen Ende desselben einen Platindraht, der mit der einen Klemme eines Galvanometers in Contact gebracht wird, und bringt das Kohlenstück derart an einem Hälter an, dass das untere Ende mittelst einer Weingeistflamme ins Glühen gebracht werden kann. Mit der anderen Klemme des Galvanometers wird eine Platinspirale in Verbindung gebracht, welche in das Innere der Flamme eingeführt wird. Sobald dies geschieht, nimmt das Kohlenstück eine elektronegative Ladung an. Die auftretende Ladung wird um so stärker, je lebhafter die Verbrennung ist. Die negative Ladung des Kohlenstückes rührt in diesem Falle nur von seiner Verbrennung her, seine positive Ladung wird durch die entweichende Kohlensäure und durch die Flamme abgeführt.[1])

[1]) Eine interessante Abhandlung über „Die elektrischen Eigenschaften brennender Körper, von Peter Riess" findet sich in den Annalen der Physik und Chemie, 1844, Bd. LXI, p. 545. — Im Anhange hierzu: Rees: „Ueber die elektrischen Eigenschaften der Spitzen und Flammen." Selbe Annalen, 1848, Bd. LXXIII, p. 41. — Folgen Abhandlungen Hankel's über denselben Gegenstand, darunter: „Ueber die Elektricität der Flamme und die hierdurch erzeugten elektrischen Ströme." Selbe Annalen, 1850, Bd. LXXXI, p. 213.

Matteucci meinte, die in der Flamme auftretende Elektricität lasse sich auf die nämliche Ursache zurückführen, die zur Gasbatterie Veranlassung gegeben habe, nämlich: die Entstehung eines elektrischen Stromes zwischen zwei Metallplatten, besonders aber zwischen zwei Platinplatten, die im Wasser stehen, und deren eine mit Wasserstoffgas, die andere aber mit Sauerstoffgas in Contact ist oder war. Matteucci glaubte, in der Flamme seien diese beiden Gase durch ein Dampfstratum voneinander getrennt; durch Einführen von Ableitungselektroden in die Gase lasse sich der auftretende Strom constatiren.[1])

Pellat[2]) hat die elektrischen Wirkungen der Verbrennung zu ermitteln gesucht und vor allem constatirt, dass die Verbrennung eine elektromotorische Kraft entwickle. Dieselbe ist variabel, unregelmässig, je nach dem Verlauf der Verbrennung, aber sie existirt. Bei seinen Versuchen bediente sich Pellat eines isolirten Brenners, welcher sich im Innern eines oben abgeschlossenen, nur mit wenig kleinen Löchern versehenen Metallcylinders befand, den er „Inducteur" nannte. Der Brenner einerseits und der Cylinder andererseits verhielten sich wie die Elektroden eines Volta-Elementes und herrschte zwischen ihnen eine constante Potentialdifferenz, welche sich rasch wiederherstellte, sobald man sie aufzuheben versuchte.

Pellat experimentirte mit verschiedenen Gasen und Metallen und fand: für

---

[1]) Brief Matteucci's an Grove, datirt aus Pisa, 26. September 1854. Philosophical Magazine, 1854, vierte Serie, Bd. VIII, p. 399.

[2]) Pellat: „Force électromotrice de la combustion." Journal de Physique, 1885, tome IV. La Lumière Électrique, 1885, tome XVII, p. 362. — Pellat hat hier unbewusst einen alten Versuch Sir William Thomson's aus dem Jahre 1867 wiederholt. Siehe: „On Volta Convection by Flame". Philosophical Magazine, 1868, fourth series, vol. XXXV, p. 64

Wasserstoffgas,	Messingbrenner,	Inducteur aus	Kupfer	0·30	Volt
„	„	„	Zink	0·88	„
„	Zinkbrenner	„	Kupfer	0·09	„
„	Platinbrenner	„	Kupfer	0·45	„
„	Platinbrenner	„	Platin	0·10	„
Leuchtgas,	Platinbrenner	„	Platin	0·94	„
„	Platinbrenner	„	Kupfer	1·72	„
„	Zinkbrenner	„	Zink	1·15	„

Der Brenner ist die positive Elektrode, der Inducteur die negative. Der innere Widerstand des Elementes ist so hoch, dass seine praktische Verwendbarkeit ausgeschlossen ist.

Elster und Geitel[1]) haben in einer längeren Versuchsreihe den Nachweis erbracht, dass jede Flamme aufgefasst werden kann als ein Strom heissen Gases, der von aussen eingeführte glühende Elektroden, sowie die in ihm suspendirten glühenden Körperchen negativ elektrisch erregt. In jeder Flamme ist freie Elektricität vorhanden; es wirken daher zwei in nicht zu weiter Entfernung befindliche Flammen elektrisch auf einander ein. Da ferner die Gastheilchen eine Flamme elektrisirt verlassen, so ladet eine im Zimmer brennende Flamme die Luft desselben schwach mit positiver Elektricität. Das Einführen in der Flamme verdampfender Salze vermehrt die Anzahl der in derselben befindlichen glühenden Theilchen und führt dadurch eine Steigerung der elektromotorischen Kraft herbei. Wählt man als Ableitung der Flamme verschiedene Metalle, so ist die elektromotorische Kraft abhängig von der Natur dieser Metalle, wenn sich auf denselben elektrolytisch wirkende Ueberzüge bilden.

Becquerel's Versuch. Wir wollen nun zum eigentlichen Gegenstande dieses Capitels übergehen, nämlich zur sogenannten thermochemischen Kohlenzelle, in welcher die Oxydation der Kohle

[1]) Elster und Geitel: „Ueber Elektricitätserregung beim Contact von Gasen und glühenden Körpern." Wiedemann's Annalen, 1883, Bd. XIX, p. 588.

mit Beihilfe eines schmelzflüssigen Elektrolyten bewirkt werden soll. Während seiner Untersuchungen über die Zersetzung von Salzen mittelst des Stromes einer galvanischen Zelle, kam A. C. Becquerel auf die Idee, die Cementation des Eisens mittelst des elektrischen Stromes zu bewerkstelligen. Er verband ein Eisenstück, sowie ein Kohlenstück mit den Drahtenden eines Galvanometers (Multiplicators) und constatirte das Auftreten eines energischen Stromes, sobald die auf Rothglut erhitzte Kohle mit dem Eisen in Berührung gebracht wurde. Die Richtung des Stromes ging vom Eisen zur Kohle: „dieselbe Richtung, wie sie der Strom bei einer Verbindung des Eisens mit Sauerstoff, oder bei der Verbindung einer Säure mit einer Base aufweist". Becquerel wollte mit diesem Experimente die Art und Weise angeben, wie „durch Beihilfe von elektrischen Strömen der Kohlenstoff bei Rothglühhitze auf das Eisen übertragen werden könne, sobald die Molecüle desselben eine gewisse Beweglichkeit erlangt haben". Becquerel wies ausdrücklich darauf hin, dass bei diesem Vorgange nicht nur thermoelektrische, sondern auch solche elektrische Wirkungen aufträten, die von einer chemischen Veränderung der Kohle und des Eisens herrühren.

Im Anhange an das eben beschriebene Experiment erwähnt Becquerel noch folgenden Versuch:[1]) „An die eine Klemme eines Galvanometers (Fig. 1) wird mittelst eines Drahtes ein Platintiegel angeschlossen, in welchem sich *geschmolzener Salpeter* oder *Pottasche* befinden. Mit der anderen Galvanometerklemme verbindet man ein Stück *Retortenkohle*, das an einem seiner Enden glühend gemacht wurde. Sobald man das glühende Ende in das geschmolzene Salz eintaucht, entwickelt sich

[1]) Traité d'Électricité et de Magnétisme par Becquerel et Edmond Becquerel. Paris, 1855, tome I, p. 183.

ein kräftiger Strom, wobei die Kohle elektronegativ, der geschmolzene Salpeter elektropositiv wird." Die Ursache dieser Stromentwickelung ist — nach Becquerel — „die lebhafte Verbrennung der Kohle, welche auf Kosten des Sauerstoffes des schmelzflüssigen Salzes stattfindet".[1])

Kohle und Eisen in geschmolzenen Salzen. Lyoner Zeitungen berichteten im Jahre 1856 über ein von Lacasagne und Thiers construirtes Ele-

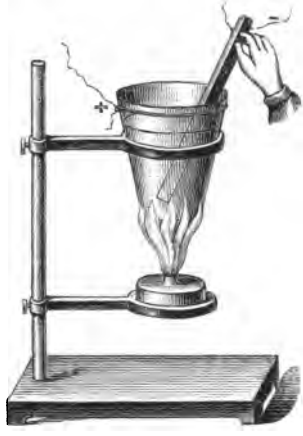


Fig. 1.

ment, das wie folgt angeordnet gewesen sein soll:[2]) „Es bestand aus zwei concentrischen Tiegeln, von denen der innere offenbar porös gewesen sein muss. Dieser innere enthielt ein Aluminiumsalz, der äussere dagegen Chlornatrium. In ersteren wurde ausserdem ein *Kohlencylinder* und in letzteren ein (vermuthlich

[1]) Es mag bei dieser Gelegenheit auch erwähnt werden, dass Davy anlässlich seines Streites mit Fabroni, ob einfache chemische Reactionen Elektricität hervorbringen, Salpeter mit Kohle verpuffte, und bemerkte er dabei an dem angeschlossenen Goldblättchen-Elektroskop keinen Ausschlag.

[2]) Annalen der Physik und Chemie, 1856, Bd. XCVIII, p. 306.

hohler) den kleineren Tiegel einschliessender Eisencylinder gestellt. Das Ganze wurde dann bis zur Rothglut erhitzt, damit die Salze in Fluss kämen. Wenn, nachdem dies geschah, Kohle und Eisen durch einen Leiter verbunden wurden, entstand ein starker elektrischer Strom und zugleich schied sich Aluminium aus."

Gore's Versuche. Gore[1]) wies im Jahre 1864 darauf hin, wie wünschenswerth es wäre, „aus der Verbrennung von Coaks oder Gaskohle eine billige Elektricitätsquelle zu erhalten". Er meinte, die Entdeckung eines entsprechenden schmelzflüssigen Salzes oder einer Mischung, in welcher sich, bei hoher Temperatur, Kohle hoch elektropositiv (d. h. wie *Zink* im gewöhnlichen Volta'schen Elemente) zu Eisen, Nickel oder zu einem anderen schwer schmelzbaren Leiter verhielte, müsste zur Erlangung einer billigen und mächtigen Elektricitätsquelle Anlass geben. „Sie würde billig sein wegen des niederen Preises von Coaks und Gasgraphit; sie wäre mächtig wegen der intensiven Affinität der Kohle für Sauerstoff, bei hohen Temperaturen; eine Affinität, die genügend gross wäre, um die Alkalimetalle von ihren Oxyden zu trennen . . . ."

Aus den zahlreichen Versuchen, welche Gore über das elektrische Verhalten der Metalle in geschmolzenen Substanzen anstellte, ging hervor, dass die elektronegativsten Körper in geschmolzenen Salzen Platin, Gold, Kohle und Silber waren. Als die elektropositivsten zeigten sich Magnesium, Aluminium und Zink.

Kohle zeigte sich elektropositiv zu Eisen in geschmolzenem Bleichromat. Hierbei wurde Eisen aufgelöst und Kohle stark angegriffen. In einer Mischung von Soda, Kalk und Silicium zeigte sich Kohle gegenüber Nickel hoch elektropositiv. In

[1]) Gore: „On the Electrical Relations of Metals &c. in Fused Substances." Philosophical Magazine, 1864, vol. XXVII, fourth series.

geschmolzenem böhmischen Glas war Kohle gegenüber Eisen elektropositiv, doch war der auftretende elektrische Strom von sehr geringer EMK.

Bei Aufzählung seiner Versuche machte Gore auch darauf aufmerksam, dass bei den erzielten Resultaten nicht nur allein elektrochemische Wirkungen im Spiele waren, sondern auch thermoelektrische Wirkungen zwischen den Elektroden. Ferner seien in Rechnung zu ziehen: chemische Einflüsse der hart schmelzbaren Schichten, mit welchen sich die Elektrodenenden bedecken, Entwickelung von Gasen an den Elektroden, Structurveränderungen in den letzteren, auftretende Localströme bei Erstarrung der geschmolzenen Salze, und endlich die chemische Unreinheit der verwendeten Substanzen und Elektroden.

Jablochkoff's Element. Im Jahre 1877 legte Jablochkoff der französischen Akademie der Wissenschaften folgenden Bericht[1]) vor: „Die Kohle, welche behufs Bethätigung einer Dampfmaschine verbrannt wird, bringt eine Arbeit hervor, welche, mittelst magneto-elektrischen Maschinen in Elektricität umgewandelt, diese Elektricität weit billiger liefert als irgend eine der bis jetzt existirenden, auf elektrochemischer Wirkung beruhenden Zellen. Diese Betrachtung hat mich auf den Gedanken geführt, *Elektricität mittelst directer Zersetzung der Kohle zu erzeugen.* Es ist jedoch bekannt, dass Kohle bei gewöhnlichen Temperaturen von keiner Flüssigkeit angegriffen wird. Ich musste daher eine elektrochemische Zelle mit warmer Flüssigkeit construiren.

„Nun müssen aber Körper, die bei gewöhnlichen Temperaturen flüssig sind, bei Temperaturen, welche zur Zersetzung von Kohle nothwendig sind, verdampfen. Man musste daher eine Substanz

[1]) P. Jablochkoff: „Pile dans laquelle l'électrode attaquée est du charbon. Lu à la Séance de l'Académie des Sciences du 3 Décembre 1877. Comptes rendus, 1877, tome LXXXV, p. 1052.

wählen, welche erst bei einer relativ hohen Temperatur flüssig wird, und die nur bei sehr hohen Temperaturen verdampft.

„Zu diesem Zwecke schmolz ich entweder Kalinitrat oder Natriumnitrat, und tauchte in diese Flüssigkeit Platin als unzerstörbare Elektrode, gewöhnliche Coakskohle aber als zerstörbare Elektrode ein. Die Erfahrung zeigte mir, dass als unzerstörbare Elektrode auch Eisen, Gusseisen oder irgend ein Metall gewählt werden könne, das im Beisein von Kohle von der Flüssigkeit nicht angegriffen wird.

„Durch Hinzufügung von metallischen Salzen kann man eine Veränderung der elektromotorischen Kraft oder der Verbrennungsgeschwindigkeit der Kohle bewirken; aus diesen Salzen wird auch das Metall, aus dem sie gebildet sind, galvanoplastisch auf die unzerstörbare Elektrode niedergeschlagen.

„Die elektromotorische Kraft dieser Zelle variirt zwischen zwei und drei Einheiten, je nach der Natur der zur Flüssigkeit hinzugefügten Metallsalze; die elektromotorische Kraft dieser Zelle ist daher höher wie jene der Bunsen- oder Grenet-Elemente. Das Bunsen-Element giebt im Maximum 1·8 Einheiten, das Grenet-Element 2 Einheiten und im besten Falle 2·1 Einheiten.[1])

„Um das Element auf die praktischeste Weise in Gebrauch zu setzen, ist es nicht nothwendig, das alkalische Nitrat im vorhinein zu schmelzen; es genügt, ein Coaksstück in Brand zu setzen und dasselbe mit dem Nitratpulver in Contact zu bringen. Die chemische Reaction beginnt sofort; die hervorgebrachte Temperatur bringt das Salz ins Schmelzen, und das Element ist gebrauchsfähig.

„Während der Thätigkeit des Elementes findet eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure und

[1]) Das Grenet-Element, eine Abänderung des Poggendorff'schen Elementes, hat Kohle-Zink-Elektroden. Der Elektrolyt ist eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumbichromat. EMK 1·9 Volt.

anderer Gase statt. Ich habe eine Disposition entworfen, mittelst welcher das Gas gesammelt wird, damit man es als motorische Kraft benützen könne. Die praktische Ausführung der eben beschriebenen Zelle ist folgende:

„Ein cylindrischer gusseiserner Topf dient zu gleicher Zeit als Recipient und als unzerstörbare Elektrode. Ein Korb aus Eisendraht von concentrischer Form dient dem Coaks als Hälter und übernimmt zu gleicher Zeit die Rolle eines Reophors.

„Man kann in dem Maasse, als der Verbrauch der Kohle und des geschmolzenen Salzes stattfindet, diese Substanzen durch Einwerfen mit der Hand neu hinzufügen, oder man kann den Ersatz der verbrauchten Substanzen automatisch bewirken. Im Gegensatze zu dem, was man voraussetzen könnte, findet diese Verbrennung in keineswegs rapider Weise statt.

„Mittelst dieser Anordnung"—schliesst Jablochkoff — „dient daher die direkte Verbrennung der Kohle zur Erzeugung eines elektrischen Stromes, zur Abscheidung von Metallen und zur Erzeugung motorischer Kraft . . . ."

Brard's Versuche. Die früheren Versuche von A. C. Becquerel und die späteren von Jablochkoff veranlassten Brard im Jahre 1882 zu weiteren Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften schmelzflüssiger Nitrate, bei welchen er zu folgenden Resultaten kam:[1])

1. *„Wenn man irgend ein rothglühendes Kohlenstück in geschmolzenes Nitrat eintaucht, erhält man einen starken elektrischen Strom,* dessen Richtung vom Nitrat zur Kohle geht. Es ist dies das Becquerel'sche Experiment, doch nimmt Brard das Verdienst in Anspruch, festgestellt zu haben,

[1]) Brard: „Sur les courants produits par les nitrates en fusion ignée, au contact du charbon porté au rouge." — Comptes rendus, 1882, tome XCV, p. 890.

dass dasselbe Experiment mit Kohlen aller Gattungen durchführbar sei. Ferner constatirte er, dass bei Verwendung von harten Kohlen, Retortenkohle, Graphit, Reissblei u. s. w. die Stromstärke langsam abnehme, was jedoch von der Bildung einer Salzkruste auf der Kohle herrühre.

2. *„Die schmelzenden Nitrate werden sehr flüssig und nehmen die Eigenschaft der Fettkörper an, die mit ihnen im Contact befindlichen Körper anzulaufen.* Ein Tropfen dieser geschmolzenen Salze, auf eine erhitzte Eisenplatte gebracht, breitet sich, eine grosse Oberfläche bedeckend, rapid aus; flüssiges Nitrat läuft bis zu 3 *cm* Höhe an den Oberflächen der Körper hinauf. In Folge dieser Eigenschaft ist es möglich, den Becquerel'schen Fundamentalversuch insofern abzuändern, dass man nicht das glühende Ende des Kohlenstabes in das geschmolzene Salz eintaucht, sondern das ausserhalb des Tiegels befindliche Ende des eintauchenden Stabes glühend macht. Man erhält hierbei noch immer einen elektrischen Strom, vorausgesetzt, dass der Stab nicht zu lang sei.

3. *„Um elektrischen Strom zu erhalten, ist es nicht nothwendig, einen Kohlenstab ins Nitrat zu tauchen.* Es genügt, einen, geschmolzenes Nitrat enthaltenden Metalltiegel auf glühende Kohlen zu setzen; der zwischen Tiegel und Nitrat sich entwickelnde Strom hat dann die Richtung vom Nitrat nach den glühenden Kohlen. Zur Messung des Stromes bedient man sich beliebiger, an das Galvanometer angeschlossener Stifte, von welchen der eine ins Nitrat, der andere in das Feuer eingeführt wird. Der Strom bleibt constant, so lange die Kohlen röthglühend bleiben und noch Spuren von Nitrat im Tiegel vorhanden sind . . . ."

Brard suchte die Wirkung des Elementes, in welchem glühende Kohlen als Elektrode dienten, aus der bereits vorhin erwähnten Eigenschaft der Nitrate, heisse Oberflächen anzulaufen, zu erklären.

Er beobachtete, dass sofort nach Beginn des Versuches die innere Wand des Tiegels vom Nitrat überzogen werde, dass dieser Ueberzug, nachdem er den Rand des Gefässes erklommen, auf der äusseren Wand herniedersteige, so dass der ganze Tiegel damit überzogen wird. So komme es nun, dass eine dünne, continuirliche und beständige Nitratschicht in Contact mit den glühenden Kohlen gerathe, und hierdurch Anlass zu einer constanten chemischen Reaction gegeben werde, welche sich in der Entwickelung eines elektrischen Stromes äussere.

4. „*Um einen Strom zu erhalten, ist es nicht einmal nothwendig, das Nitrat mit den glühenden Kohlen in Contact zu bringen.* Ein, geschmolzenes Nitrat enthaltender Metalltiegel, frei über ein Kohlenfeuer aufgehangen, so dass er mit letzterem nicht in Berührung kommt, entwickelt ebenfalls einen Strom, dessen Richtung vom Salz nach der äusseren Wand des Tiegels geht. Der hierbei wahrnehmbare Strom ist schwächer als der in den vorigen Versuchen erhaltene, doch kann man die Wirkung erhöhen, wenn man das Aeussere des Tiegels mit einem Anstrich aus Lampenruss oder Reissblei versieht und den Anstrich mit einem Metallgewebe schützt." Brard erzielte die beste Wirkung durch folgende Anordnung: Die äussere Tiegelwand wird mit Asbestpapier umkleidet, hierauf folgt ein Anstrich aus Reissblei, der mit einem grossmaschigen Drahtnetze bedeckt wird. In diesem Elemente bildet das Drahtnetz die positive, das Metall des Tiegels aber die negative Elektrode. Ein solches Element, mittelst eines Bunsen-Brenners erhitzt, entwickelte, sobald das Nitrat ins Schmelzen gerieth, einen Strom von 6 bis 7 Milliampère, dessen Beständigkeit von Brard besonders hervorgehoben wird. „Damit dieses Element" — erzählt Brard weiter — „gute Wirkung gebe, ist es nothwendig, dasselbe so viel wie möglich der Flammenspitze zu nähern. In

dieser Spitze ist der grösste Theil der glühenden Kohlenpartikel anwesend, welche von der Flamme ausgehen. In Wirklichkeit sind es gerade diese glühenden Kohlenmolecüle, die, auf ihrem Wege mit dem geschmolzenen Nitrat, mit welchem das Asbestpapier getränkt ist, zusammentreffend, den elektrischen Strom hervorbringen."

Schliesslich macht Brard darauf aufmerksam, dass die Nitrate, welche bei 200° C. schmelzen, sich erst bei 1000 bis 1200° C. zersetzen. „Sie greifen die Metalltiegel, in welchen sie geschmolzen werden, nicht nur nicht an, sondern scheinen sogar deren Oxydation im Feuer zu verhindern, oder dieselbe wenigstens zu verzögern."

Wie wir sehen, beziehen sich die Mittheilungen Brard's ausschliesslich auf das Verhalten der geschmolzenen Nitrate, es fehlt jedoch jede Angabe über die hierbei beobachteten Veränderungen an den Kohlenelektroden.

Um die vorhin beschriebenen Eigenschaften der geschmolzenen Nitrate praktisch zu verwerthen, unternahm es Brard, einen Brennstoff herzustellen,[1]) der, in irgend einer Heizvorrichtung verwendet, Wärme und Elektricität hervorbringen könnte. Er unternahm es ferner, eine besondere Heizvorrichtung zu construiren, durch welche mit irgend einem Brennstoffe Wärme und Elektricität zu gleicher Zeit erzeugt werden könnte.

Der „elektricitätserzeugende Brennstoff". Der erste Versuch, den Brard in dieser Richtung unternahm, war die Herstellung eines kleinen Apparates, den er die *„elektricitätserzeugende Kerze"* (bougie electrogène) nannte. Diese Kerze bestand aus mit Melasse gemischtem Kohlenstaub, der zusammen mit metallischen Drähten in eine Form gepresst wurde; die heraustretenden Drahtenden bildeten die positive Elektrode. Der so geformte

[1]) Comptes rendus, 1882, tome XCV, p. 1158.

Stab wurde zuerst mit Asbestpapier und sodann mit Kupferdrähten umwickelt, welche die negative Elektrode vorstellten. Das Ganze wurde rasch und zu wiederholtenmalen so lange in geschmolzenes Nitrat getaucht, bis die hierdurch gebildete Schicht eine Dicke von 5 bis 6 *mm* erreicht hatte. Der Apparat sah nun einer Kerze gleich, deren Docht durch die Kohle, und deren Wachs durch das Nitrat gebildet wurde. Sobald man die Kohle glühend machte, war ein kräftiger Strom constatirbar, welcher während der ganzen Dauer der Verbrennung anhielt, jedoch hie und da plötzliche Veränderungen aufwies. Sobald die Kerze einmal angezündet war, brannte sie allein mit hellleuchtender Flamme weiter. Sie schmolz jedoch schnell herunter; das reine Nitrat griff die glühende Kohle zu rasch an; die Oberfläche der Kohle bedeckte sich früher, als die Verbrennung nach der Mitte zu gegangen wäre, mit einer Schicht refractären Salzes, das die chemische Reaction verhinderte; auch wurden die als Elektroden dienenden Drähte durch die lebhafte Verbrennung angegriffen. Alles das gab nun die Erklärung für die constatirten Variationen des Stromes. Brard bemühte sich nun, die Wirkung der Kerze beständiger zu machen. Er vermischte das Nitrat mit einem Carbonate, am liebsten aber mit gewöhnlicher Asche im Verhältniss: zwei Theile Asche, ein Theil Salz. Er erzielte hierdurch einen constanten Strom, die Kerze brannte ruhig und die Incrustationen der Kohle hörten sich auf.

Brard ging nun an die Realisirung seines Vorhabens, einen elektricitätserzeugenden Brennstoff herzustellen. Sein *„Briquetteelement"* besteht aus einer aus gewöhnlichem Kohlenstaub gepresster Briquette, auf welcher ein Täfelchen eines Gemisches aus Nitrat und Asche ruht. Dünnes Asbestpapier trennt das Täfelchen von der Kohle; beide Elektroden sind mit Metallklemmen versehen.

Steckt man die Briquette mit einem Ende ins Feuer, so wird die Kohle glühend und das Nitrat schmilzt; es entsteht ein Strom, der, im Beginne ziemlich schwach, langsam anwächst, bis er ein Maximum erreicht hat, das so lange beständig bleibt, so lange das Feuer constant erhalten wird. Eine Briquette von 15 *cm* Länge und 3 *cm* Breite und Dicke, 220 *g* wiegend (davon sind 120 *g* Kohle, 35 *g* Kaliumnitrat, 65 *g* Asche), dauerte zwei Stunden an, und gab während der Verbrennung einen Strom von 0·90 bis 1·2 Volt. Der Widerstand des Elementes, der kalt 104.500 Ohm betrug, betrug während der Verbrennung bloss 0·8 bis 1·2 Ohm.

Elektricitätserzeugende Heizvorrichtung. Dieselbe construirte Brard in folgender Anordnung: Man denke sich über einem Feuer ein Hauptreservoir, in welchem das Nitrat in geschmolzenem Zustande erhalten wird, und aus welchem die Flüssigkeit auf geneigte Roste herabfliesst. Jeder dieser Roste, auf welchem sich glühende Kohle befindet, wird von je einer isolirten Heizvorrichtung bedient, welche so angeordnet ist, dass die Verbrennung nur an jenem Punkte stattfinden kann, wo die Kohle mit dem herabfliessenden Nitrat in Contact kommt. Auf jedem Roste befindet sich in der Kohle ein metallischer Leiter, welcher die positive Elektrode vorstellt. Die negative wird durch die Berührungsstelle zwischen Nitrat und Kohle, respective durch die Roste gebildet. Es sind also ebensoviele Elemente als Roste vorhanden.

Die elektrochemischen Beziehungen der Kohle bei hohen Temperaturen. E. E. Brooks hat während mehreren Jahren Versuche über das Verhalten von Kohle in geschmolzenen Salzen angestellt, welche er unter obigem Titel im Jahre 1894 veröffentlichte.[1]) Von den Versuchen Jablochkoff's und Anderer

[1]) „The Electro-Chemical Relations of Carbon at high Temperatures." Electrical Review, 1894, vol. XXXV, p. 190, sowie p. 223.

sprechend, meint er, der Anwendung solcher Methoden stehe hauptsächlich die Schwierigkeit entgegen, ein passendes Material für die unzerstörbare Elektrode zu finden, da die Anwendung theurer Metalle nicht in Frage kommen könne, während billigere mehr oder minder zur Oxydirung geneigt seien, was mit elektromotorischer Gegenkraft und schlechten elektrischen Contacten gleichbedeutend sei. Lange Zeit war Brooks der Meinung, eine metallische Substanz sei für obigen Zweck unbedingt nothwendig, doch erhielt er mit solchen nie zufriedenstellende Resultate, bis er die Anwendung von Metallen als unzerstörbare Elektrode überhaupt aufgab.

„Ein anderer Punkt" — sagt Brooks weiter — „der nicht übersehen werden sollte, ist die Zustandsänderung, welche in der Kohle bei ihrer Oxydation auftritt. Die Verbindungswärme eines Aequivalentes Kohlenstoff mit Sauerstoff zur Bildung von CO_2 wird mit 24·240 Kalorien angegeben, woraus sich eine EMK von 1·05 Volt berechnet. Es ist dies für eine so intensive Reaction ein sehr niederer Werth und kann nur darin seine Erklärung finden, dass ein grosser Energiebetrag durch die Umänderung des Molecularzustandes der Kohle verausgabt wurde. Es würde demzufolge die bei der Reaction CO erhältliche EMK verhältnissmässig noch geringer ausfallen und kaum mehr als ungefähr 0·9 Volt ausmachen. Hiermit soll jedoch nicht gemeint sein, als könnten diese Werthe unter keinen Umständen höher ausfallen, da uns Experimente zeigen, dass unter geeigneten Bedingungen eine EMK von nahezu 2 Volt erreicht werden kann, was vielleicht damit erklärt werden kann, dass ein Theil der innerlich aufgewendeten Energie aus von der Reaction unabhängigen Quellen, von aussen her, bezogen wird.

„In stark kochender Schwefelsäure" — sagt Brooks weiter — „kann Kohle als Lösungs-Elek-

trode verwendet werden. Bei Verwendung eines kleinen Stückes Platinblech als unangreifbare Elektrode war eine EMK von beiläufig 0·22 Volt erhältlich. Bei Anwendung kalter Säure wurde beinahe gar kein Resultat erzielt."[1])

Bevor wir auf die eigentlichen Versuche von Brooks übergehen, welche auf das elektrochemische Verhalten der Kohle bei hohen Temperaturen Bezug haben, ist es nothwendig, einige seiner Vorversuche anzuführen, die mit dem vorliegenden Thema verwandt sind.

Das elektrochemische Verhalten von Schwefelkupfer. Brooks beschreibt folgenden Versuch: „Eine kleine Kohlenstange von $^1/_4$ Zoll Durchmesser wird an einem Ende mit Kupferdraht umwunden, und somit ein Kupfer-Kohlenelement hergestellt, das mit einem Galvanometer verbunden wird. Bringt man das Element in einen rothglühenden Schmelztiegel, so zeigt das Galvanometer einen in der Richtung von Kohle nach Kupfer gehenden Strom an.

„Durch Einwerfen von Schwefelstücken in den Tiegel bilden sich in demselben Schwefeldämpfe, die sich oben entzünden. Das Kupfer wird rothglühend, bildet Schwefelkupfer *(Cu S)* und es entwickelt sich ein in der Richtung von Kupfer nach Kohle gehender Strom, dessen EMK

[1]) Bei dieser Gelegenheit beschreibt Brooks folgenden Versuch: „Ein reines Stück Platinblech wird zuerst bei hoher Temperatur in geschmolzenen Schwefel, sodann in Wasser getaucht, so dass sich das Blech mit einer dicken Schicht plastischen Schwefels bedeckt. In heisser starker Schwefelsäure wird sich das sulphurisirte Platinblech, wenn es einer reinen Platinelektrode gegenüber gestellt wird, wie das Zink in einer Volta-Zelle verhalten. Man kann nun das Experiment umkehren, indem man das sulphurisirte Blech mittelst eines Bunsen-Brenners vom anhaftenden Schwefel reinigt, während das reine Platinblech mit etwas plastischem Schwefel angerieben wird. Man erhält einen Strom von gleicher EMK, der jedoch kürzere Zeit anhält, wobei er seine Richtung gewechselt hat. Aehnliche Resultate können mit Phosphor erzielt werden, nur haftet der Phosphor schwer am Platin an."

im Maximum 0·2 Volt, im Mittel 0·1 Volt beträgt. Bei erster Betrachtung erschien dieses Resultat für einen thermoelektrischen Effect zu hoch, und liess eher eine chemische Reaction vermuthen. Es wurde daher ein ähnliches Experiment mit Chlorgas ausgeführt. Das Kupfer-Kohlenelement wurde in eine Glasröhre eingeführt, durch welche Chlorgas geleitet wurde. Um die Reaction zu beschleunigen, wurde die Röhre erhitzt, wobei sich das Kupfer mit einer braunen Schicht von wasserfreiem Kupferchlorid *(Cu Cl_2)* bedeckte. Wenn das Kupfer im Gas glühend wurde, liess sich eine EMK von ungefähr 0·5 Volt constatiren. Bei Wiederholung des Experimentes wurde zu verschiedenenmalen bemerkt, dass in einem gewissen Momente das Kupferchlorid plötzlich schmolz und gleichzeitig auch die Ablenkung des Voltmeterzeigers statthatte. Nachdem der grösste Theil des Kupfers in Chlorid umgewandelt war, entfernte man die Flamme und bemerkte während der Abkühlung plötzlich unregelmässige Stromstösse, wobei die EMK während einer kurzen Zeit 0·8 Volt erreichte. Dies schien auf eine stattfindende Elektrolyse hinzuweisen, und gab Veranlassung zu einem neuen Experiment. Bei demselben wurden kleine Stifte aus Kohle und Kupfer in geschmolzenes *Cu Cl_2* eingetaucht, wobei das Kupfer rasch aufgelöst wurde, die EMK auf ungefähr 0·8 Volt stieg und somit die Erklärung für das Auftreten eines Stromes im vorhergegangenen Experiment gefunden wurde. Die bei Anwendung von Schwefel beobachtete EMK hatte ihren Ursprung in einer thermoelektrischen Wirkung zwischen Schwefelkupfer und Kupfer, oder eigentlich im Unterschiede zwischen zwei thermoelektrischen Wirkungen, indem *Kohle-Cu S* und *Cu S-Kupfer* zwei verschiedene Elemente bilden, deren Stromrichtung einander entgegengesetzt ist, so dass das Voltmeter nur die Resultante anzeigt."

Nachdem auf diese Weise die Aufmerksamkeit auf Schwefelkupfer gelenkt worden war, stellte Brooks Stifte aus diesem Material, und zwar durch Verbrennung von Kupferdraht in Schwefeldämpfen her. Das Product war hart, feinkörnig, von glasirtem Aussehen und wies krystallinischen, jedoch ziemlich lockeren Bruch auf. Es erwies sich als ausserordentlich stark elektronegativ und entwickelte selbst dann, wenn es einem so ausgesprochen elektronegativen Metalle wie Antimon gegenübergestellt wurde, bei Rothglühhitze eine EMK von ungefähr 0·2 Volt. Ein *Schwefelkupfer-Nickel*element gab 0·3 Volt, ein *Schwefelkupfer-Kohle*element ungefähr 0·15 Volt, und zwar bei Rothglühhitze. Bei einem anderen Experiment stellte Brooks aus einem Schwefelkupferstift und einem *Nickel*draht ein Element zusammen, das in ein gewöhnliches Feuer gebracht, eine constante EMK von circa 0·17 Volt ergab. Ein anstatt des Nickels verwendeter *Neusilber*draht schien eine etwas höhere EMK ergeben zu wollen, verbrannte jedoch schnell. Mit *Eisen-* und *Kupfer*drähten wurde bei gleichem Experimente 0·15, respective 0·1 Volt erreicht.

„Im thermoelektrischen Verhalten des Schwefelkupfers" — sagt Brooks weiter — „liegt wahrscheinlich auch die Ursache anderer beobachteter Erscheinungen.

„Die diesbezüglichen Versuche wurden angestellt mit alten, unreinen Schmelztiegeln, welche von den in ihnen benützten Substanzen saturirt waren. Wurde ein solcher Tiegel dem Feuer ausgesetzt, berührte man mit einem Kohlenstifte das Innere des Tiegels, während ein anderer Kohlenstift in das Feuer gehalten wurde, so konnte zwischen beiden Stiften eine stetige Potentialdifferenz von 0·2 Volt erhalten werden, wobei die Stromrichtung vom Feuer nach dem Tiegel ging. Weitere Versuche schienen zu erweisen, dass dieses Resultat

in der Anwesenheit von Kupfer und Schwefel seine Ursache habe, und dass der auftretende Strom auf eine thermoelektrische Wirkung zwischen den glühenden Kohlen des Feuers und den im Tiegel enthaltenen Substanzen zurückzuführen sei."[1])

Bemerkungen zu Brooks' Versuchen mit Schwefelkupfer. Bei seinen ersten Versuchen über thermoelektrische Ströme hatte A. C. Becquerel[2]) im Jahre 1827 wahrgenommen, dass ein mit Schwefelkupfer überzogener Kupferdraht gewöhnlichem Kupfer gegenüber stark elektropositiv sei. Er stellte aus zwei Kupferdrähten, von welchen der eine mit Schwefelkupfer bedeckt, der andere vollständig rein war, ein thermoelektrisches Element her, das lange constant blieb und bei einer, 200 bis 300° nicht überschreitenden Temperatur, einen Strom gab, der stark genug war, elektrochemische Zersetzungen hervorzubringen. Edm. Becquerel, die Versuche seines Vaters weiter verfolgend, construirte thermoelektrische Batterien, in welchen durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel hergestelltes Schwefelkupfer als elektropositives Metall verwendet wurde.[3]) E. Becquerel machte hierbei die Bemerkung, dass Schwefel eine jener Substanzen sei, welche das thermoelektrische Verhalten der Metalle gründlich verändern. Beim Schwefelkupfer hänge das thermoelektrische Verhalten viel von seiner molecularen Beschaffenheit ab; bei hohen Temperaturen geschmolzen und im Erkalten spröde geworden, verliere es seine thermoelektrische Eigenschaft ganz, während es dieselbe bei lang-

[1]) Brooks will es dahingestellt sein lassen, ob seine diesbezügliche Erklärung richtig sei oder nicht. Er verweist jedoch bei dieser Gelegenheit auf die von ihm seit Jahren beobachtete verhältnissmässig hohe Leitungsfähigkeit brennender Kohle oder Coaks.

[2]) Annales de Chimie et de Physique, 1827, 2. série, tome XXXIV, p. 157.

[3]) E. Becquerel: „Mémoire sur les pouvoirs thermoélectriques des corps et sur les piles thermoélectriques." Annales de Chimie et de Physique, 1866, 4. série, tome VIII, p. 420.

samer Erhitzung wiedergewinnt. Becquerel stellte das bei seinen Versuchen benützte Schwefelkupfer folgendermaassen her: Er tauchte glühend gemachte starke Kupferstangen in Schwefeldämpfe und kühlte dieselben sodann in Wasser ab, schabte das an der Oberfläche der Stangen gebildete Schwefelkupfer, schmolz es im Tiegel und goss es dann in Formen. Die gegossenen Platten oder Barren wurden sodann auf Rothglühhitze gebracht und ausserordentlich langsam im Ofen abgekühlt. Ein auf solchem Wege erhaltenes Schwefelkupfer zeigte sich hoch *elektropositiv*. — Wenn nun Brooks gefunden hat, dass sein Schwefelkupfer stark elektronegativ sei, so kann dieser Unterschied nur in der molecularen Beschaffenheit der von Brooks verwendeten Substanz, oder aber in dem Einflusse zu suchen sein, welche verschiedene Temperaturen auf das thermoelektrische Verhalten einzelner Elemente ausüben.

Es giebt ja Elemente, die ihr Zeichen wechseln, je nachdem die angewandte Temperatur eine höhere oder niedere ist. Es bleibt noch der Unterschied zwischen *Schwefelkupfer* und *Halbschwefelkupfer*, und könnte man annehmen, dass Becquerel bloss mit letzterem gearbeitet hat. Wir haben dies ausgeführt, um aufs neue nachzuweisen, in welch bedeutendem Maasse in einem Thermoelement die moleculare Beschaffenheit der Metalle auf die Polarität derselben einwirkt.

Versuche mit geschmolzenen Salzen. Brooks beschreibt weiters folgende Versuche: „In einem Tiegel wurde *Kalisalpeter* zum Schmelzen gebracht; ein Kohlenstift wurde in den Tiegel getaucht, ein anderer in das Feuer gehalten. Bei mässiger Temperatur erzielte man eine EMK von 0·4 Volt, wobei der im Tiegel befindliche Stift wie das Zink in einem gewöhnlichen Volta-Elemente wirkte. Durch diese Anordnung wurde wohl die Anwendung eines elektronegativen Metalles überflüssig, doch

stellte sich eine elektromotorische Gegenkraft ein, so dass hierbei nichts gewonnen schien."

Wurden Stifte aus *Schwefelkupfer* und *Kohle* in geschmolzenen *Kalisalpeter* getaucht, so betrug die EMK sofort 0·6 Volt, die sich bei heftigerer Reaction bis über 1 Volt steigerte. Das Schwefelkupfer wurde ebenso *wie die Kohle angegriffen.* Bei Prüfung des Rückstandes fand man eine bedeutende Menge eines unlöslichen blauen Salzes, das sich als kohlensaures Kupfer erwies. Auch schwefelsaures Kali war in Menge vorhanden, doch überraschte es Brooks, dass er keine Spur von schwefelsaurem Kupfer wahrnehmen konnte.

Aehnliche Versuche wurden mit einer geschmolzenen Mischung von kohlensaurem Kali und Natrium angestellt, wobei eine EMK von manchmal über 0·5 Volt erzielt wurde, die beim Heruntergang auf 0·3 oder 0·4 Volt andauernd stetig blieb, während der innere Widerstand zwischen 0·6 und 2·6 Ohm schwankte. Wurde anstatt des Schwefelkupferstiftes ein solcher aus *Nickel* angewendet, fiel die EMK sofort auf 0·17 Volt. In diesen Fällen liess sich im Rückstand kein Inhalt an kohlensaurem Kupfer wahrnehmen. Die Kohle war wahrscheinlich zu Kohlenoxyd umgewandelt worden, daher die Abwesenheit eines Carbonates. Schwefelsaures Kali war wie früher vorhanden, jedoch kein schwefelsaures Kupfer.

Brooks stellte Versuche mit den unterschiedlichsten Salzen an, doch mit wenig Erfolg, bis die Reihe an $(KHSO_4)$ kam. „Dieses Salz schmilzt bei niederen Temperaturen, giebt Wasser ab, wird zu $K_2SO_4SO_3$, bis es bei verlängertem Glühen zu normalem Sulphate wird. In einen Tiegel wurden Stifte aus Kohle und Schwefelkupfer eingeführt und das Salz hinzugefügt. Man erhielt sofort eine EMK von 0·3 Volt, doch *erwies sich das Schwefelkupfer nicht mehr elektronegativ* wie in den früheren Experimenten, sondern es zeigte sich

elektropositiv wie Zink. Eine leichte Flamme, wie von brennendem Schwefel, schwebte über dem Tiegel und SO_2 wurde abgegeben. Sobald man das Schwefelkupfer durch Nickel ersetzte, stieg die EMK auf 0·7 Volt, wobei *Nickel* sich ebenfalls elektropositiv zeigte. Sowie das Aufkochen des Salzes abnahm, fiel auch die EMK, und sobald das Salz halbfest wurde, trat eine Umkehrung der Stromrichtung ein. Die EMK betrug nur 1·05 Volt zwischen Kohle und Schwefelkupfer (beide im Salz) und die Kohle war elektropositiv."

Kohlenfeuer als positiver Pol. „Bei einem anderen Experiment wurden anstatt *Schwefelkupfer-Kohle* zwei Kohlenstifte angewendet. Ein Stift wurde in den Tiegel eingeführt, der andere ins Feuer gehalten. In den Tiegel wurde $KHSO_4$ eingeworfen. Der im Feuer befindliche Kohlenstift zeigte sich dem im Tiegel gegenüber elektropositiv, somit wirkte das Feuer wie Zink. Die EMK stieg langsam von 0·2 auf 1·3 Volt, bis das Salz halbfest geworden war; der innere Widerstand betrug dann 7 Ohm und die wirkliche EMK 1·43 Volt. Sobald man den einen Kohlenstift aus dem Feuer entfernte, und an seine Stelle einen Schwefelkupferstift in den Tiegel, zum anderen Kohlenstift brachte, kehrte sich die Stromrichtung um. Der Kohlenstift, welcher sich bisher elektronegativ zum Feuer zeigte, wurde so wie in den früheren Versuchen dem Schwefelkupfer gegenüber elektropositiv. Es schien dies darauf hinzuweisen, dass eine noch höhere EMK erzielt werden könnte, wenn man einen Schwefelkupferstift im Tiegel und einen Kohlenstift im Feuer behielte, doch war in Wirklichkeit das erzielte Resultat jenem gleich, welches mit den beiden Kohlenstiften erhalten werden konnte. Nachdem man das vorhin beschriebene Element (ein Kohlenstift im Tiegel, der andere im Feuer) während einer Stunde sich selbst überlassen hatte, fand man, dass die EMK auf 0·45 Volt heruntergegangen

war, und zwar, weil das Feuer nachgelassen hatte, und das Salz beinahe ganz fest geworden war. Das Einwerfen einiger Krystalle von $KHSO_4$ erhob die EMK sofort auf 1·3 Volt, während sie durch Zusatz von kohlensaurem Natron ebenso rapid auf 0·3 Volt heruntergehen gemacht wurde.

Nachdem $KHSO_4$ schliesslich zu K_2SO_4 wird, wiederholte Brooks das vorige Experiment mit einer Mischung von Na_2SO_4 und K_2SO_4, welche durch ein Schmiedefeuer zum Schmelzen gebracht wurden. Wenn sich Kohlen- und Schwefelkupferstift im Tiegel befanden, wurde eine EMK von 0·4 Volt constatirt; ebensoviel zeigte sich auch, wenn zwei Kohlenstifte, einer im Tiegel, der andere im Feuer, angewendet wurden. Im letzteren Falle war jedoch die Stromrichtung umgekehrt zu jener im ersteren Falle, *wobei der Kohlenstift im Tiegel rapid angegriffen wurde und wie Zink wirkte.*

Es wurde hierauf ins Schmiedefeuer ein Tiegel gebracht, in welchem vorher $KHSO_4$ bei offenem Feuer geschmolzen worden war. In den festen Rückstand war ein Kohlenstift eingebettet; in den Tiegel wurden von früheren Versuchen übrig gebliebene, leicht angebrannte Stücke $KHSO_4$ geworfen, während ein anderer Kohlenstift ins Feuer eingeführt wurde. Die Ablesungen am Voltmeter ergaben eine stetig ansteigende EMK, welche bis 1·52 Volt anwuchs. Sie blieb während kurzer Zeit auf 1·35 Volt; der innere Widerstand betrug dann 14 Ohm, die wirkliche EMK 1·87 Volt. Die Temperatur wurde ziemlich niedrig erhalten, das Salz war beinahe fest. Sodann liess man die Temperatur ansteigen, bis der Inhalt des Tiegels ins Schmelzen gerieth, was zur Folge hatte, dass die EMK gerade vor Eintritt der Schmelzung auf 0·17 Volt herunterging. Stifte aus Schwefelkupfer und Kohle verhielten sich im geschmolzenen Salze wie in den vorigen Experimenten; die Kohle erwies sich als elektropositiv. Langsam kühlte sich das Salz ab; es wurde

ein Kohlenstift im Feuer behalten und ein anderer ins Feuer eingeführt, während frisches $KHSO_4$ in den Tiegel geworfen wurde, und sofort erhob sich die EMK auf 0·9 Volt, bis sie längere Zeit bei über 1 Volt stetig blieb. Hierauf wurde etwas kohlensaurer Kalk in den Tiegel geworfen und die Temperatur erhöht, was zur Folge hatte, dass die EMK wie vorher fiel, bis sie beim Schmelzpunkt Null wurde. Diese Resultate überzeugten Brooks davon, dass die auftretende EMK in einem Temperaturunterschied zwischen dem Feuer und dem Kohlenstift im Tiegel ihren Ursprung habe, und dass das geschmolzene Salz nicht das active Material bilde.

Element mit zwei Kohlenelektroden. Brooks bemühte sich nun, den inneren Widerstand des Elementes dadurch herabzumindern, dass er anstatt des Schmelztiegels einen porösen Topf anwendete, in welchem vier miteinander verbundene Kohlenstifte ungefähr 2 Zoll tief in das geschmolzene Salz eintauchten. „Die andere Elektrode, ein Kohlenstift, wurde ins Feuer gesteckt. Die Ablesungen am Voltmeter ergaben für einige Augenblicke 1·5 Volt, blieben jedoch ziemlich constant auf 1·2 Volt, bei einem inneren Widerstande von 3 Ohm und einer wirklichen EMK von ungefähr 1·57 Volt. Eine mit dem Apparat verbundene elektrische Klingel läutete stark, und zwar so lange, bis der Topf zersprang und sein Inhalt ins Feuer floss. Ein anstatt des Topfes angewandter Schmelztiegel und ein Zuschuss von Salz ergaben 4 Ohm inneren Widerstand; die Wirkung des Apparates auf die Klingel war die gleiche wie vorher. Sowohl in diesen als in den vorhergehenden Experimenten war eine Polarisation nicht bemerkbar, und wenn eine solche wirklich vorhanden war, konnte sie nur eine sehr geringe sein."

Nachdem das Salz K_2SO_4, SO_3 (man kann es auch $K_2S_2O_7$ schreiben) durch langsames Erhitzen

des gewöhnlichen Sulphats mit etwas Schwefelsäure erhalten werden kann, stellte Brooks den Versuch an, zu gut ausgebrannten Rückständen einige Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen. Das Hinzugiessen derselben erhöhte die EMK des Elementes von 0·15 auf 1·1 Volt. Ein zu grosser Säurezuschuss erniedrigte für kurze Zeit die EMK. Hierbei stand der Tiegel auf offenem Feuer, das in Folge seiner losen Beschaffenheit viel mehr Widerstand besitzt als ein Schmiedefeuer, bei welchem die Kohlenstücke dicht aufeinander geschichtet sind. Auch dieses Element bethätigte eine elektrische Klingel.

Auch mit *schwefelsaurem Natron* (Glaubersalz) wurden Versuche angestellt. Durch Glühen wurde vorerst das Krystallwasser ausgetrieben, worauf etwas Schwefelsäure hinzugegossen wurde, wobei sich die EMK auf 1·6 Volt erhob, und zwar bei einem inneren Widerstande von 5·8 Ohm. Auch hier übte ein Ueberschuss an Säure einen schwächenden Einfluss auf die EMK so lange aus, bis er nicht ausgetrieben war.

Es schien dies für Brooks den Beweis zu erbringen, dass der Elektrolyt in diesen Elementen durch das Salz $K_2 S_2 O_7$ gebildet wird, das durch die Wände des Tiegels hindurch mit dem Feuer in Berührung kommt. Die Art und Weise, wie es sich zersetzt, ist noch unbekannt und muss erst erforscht werden. Brooks hält es für sicher, dass in den letzten Fällen die Schwefelsäure wirklich die oxydirende Substanz war, während $K_2 S_2 O_7$ bloss als ein Contactvermittler zwischen Säure und Kohle wirkte. Der innere Widerstand hängt von der Porosität des verwendeten Behälters ab.[1])

Die Aufzählung seiner Versuche schliesst Brooks mit folgendem Satze: „Ich glaube den

---

[1]) Brooks erzielte die besten Resultate mit hessischen Tiegeln aus feuerfestem Thon; mit feinkörnigen englischen Tiegeln stieg der innere Widerstand des Elementes auf 40 Ohm.

Weg angegeben zu haben, wie eine thatsächlich wirksame Kohlenzelle construirt werden kann, was einen markirten Fortschritt anderen früheren Versuchen gegenüber bedeutet. Die bei diesen Zellen in Anwendung kommenden Materialien sind billig zu beschaffen, Metalle sind ganz ausgeschlossen. Der Umstand, dass brennende Kohle oder Coaks in einer Volta'schen Zelle als positiver Pol (wie Zink) benützt werden kann, ist von bedeutendem Interesse und Wichtigkeit; er bedeutet so viel, dass Kohle bei hoher Temperatur, und daher in ihrem positivsten Zustande angewendet werden kann . . . ."

Andere Versuche. Fabingi und Farkas[1]) haben folgendes Element combinirt: Die negative Elektrode besteht aus Platin, die positive (soll heissen: wie das Zink im Volta-Elemente) aus Kohle. Als Elektrolyt sind zwei Verbindungen gedacht: erstens das Hydrat des Natriums- (oder Kalium-) Protoxyds, zweitens die Verbindung, welche durch die Erhitzung des Platins in Gegenwart der erstgenannten Verbindung entsteht, und in der Formel $Na^2 O\, 2 Pt O^2 + 6 H^2 O$ oder $2 H (O H)^3 (O Na) + 3 H^2 O$ ausgedrückt ist. Diese Verbindung bedeckt die innere Wand einer kleinen Platinschale und bildet darauf einen festen Ueberzug, der als Elektrolyt fungirt. Man füllt nun die Schale mit Hydrat des Natriumprotoxyds, das früher in einer Silberschale geschmolzen wurde. Das Ganze wird erhitzt, und wird sodann in die Schale die Kohlenelektrode eingetaucht. Ueber die elektromotorische Kraft wird nur so viel berichtet, dass dieselbe im gleichen Sinne mit der Temperatur der Kohlenelektrode variirt.

Korda's Versuche. D. Korda hat mit Anlehnung an die Versuche Jablochkoff's zu ermitteln gesucht, ob bei Reducirung von Metall-

---

[1]) Fabingi et Farkas: „Pile à courant constant dans laquelle l'électrode *négative* (?) est du charbon. Comptes rendus, 1888, tome CVI, p. 1597.

oxyden mittelst Kohle eine EMK auftrete.[1]) Hierbei constatirte er vor allem, dass, so oft Baryumbioxyd *(Ba O_2)* mit Kohle in Berührung gebracht, bis zur Rothglut erhitzt wird, so dass es sich zu einfachem Oxyd und Baryt *(Ba O)* reducirt, wobei andererseits Kohlensäure sich bildet, jedesmal eine entsprechende EMK auftritt, deren Werth nahezu 1 Volt beträgt.

„Bekanntlich" — führt Korda aus — „besitzt Baryumoxyd oder Baryt die Eigenschaft, schon bei relativ mässiger Temperatur (500° C.) den Sauerstoff der Luft an sich zu binden, wohingegen das so gebildete Bioxyd sich bei höherer Temperatur (800° C.) wieder zu Baryt zurückreducirt. Diese Eigenschaft wird übrigens bei dem Boussingault'schen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft ausgenützt. In Berührung mit Kohle geht diese Reduction noch leichter, schon bei Dunkelroth vor sich, und wenn Kohlenstaub beigemengt wird, verursacht dessen plötzliche Oxydation starke Wärme- und Lichtentwickelung.

„Diese chemische Reaction findet nach folgender Formel statt:

$$2\,Ba\,O_2 + C = CO_2 + 2\,Ba\,O$$

„Nun ist aber die Bildungswärme von Kohlensäure 97·65 Calorien, wenn amorphe Kohle zum Ausgangspunkt gewählt wird, und jene von Baryumbioxyd ist 12·1 Calorien, wenn man dasselbe aus einfachem Oxyd herstellt. In Folge dessen entwickelt sich bei obiger Reaction $97{\cdot}65 - 2 \times 12{\cdot}1 = 73{\cdot}45$ Calorien Wärme, der eine EMK von 1·58 Volt entsprechen würde, nachdem bekanntlich im Daniell'schen Elemente einer Wärmetönung von 50·13 Calorien eine EMK von 1·08 Volt entspricht. Es würde also der bei den Versuchen gefundene

[1]) Elektrotechnische Zeitschrift, 1895, p. 272. — Comptes rendus de l'Ac. des Sciences, tome CXX, p. 615. — L'Industrie Électrique, tome IV, p. 148.

Maximalwerth von 1 Volt zwei Drittel des theoretischen Werthes darstellen. Selbstverständlich lässt sich hieraus auf den Nutzeffect des ganzen Vorganges keine Folgerung ziehen, denn die Erhaltung einer constanten Temperatur in der Nähe von 500 bis 600° C. kostet trotz Hüllmassen aus schlechten Wärmeleitern viel Kohle."

Was das eigentliche Experiment anbelangt, führte Korda dasselbe zuerst in der einfachsten Weise durch, um die Angaben des verwendeten Spannungsmessers frei von allen fremden Einflüssen beobachten zu können. Zu diesem Zwecke verband er ein 3 *cm* langes und 2 *cm* breites Kohlenplättchen mittelst 1 *mm* starken Platindrahtes mit der negativen Klemme des Voltmeters und ein kleines Baryumbioxydstück ebenfalls mittelst Platindraht mit der anderen Klemme. Indem er die Kupferleiter, welche sich an die Platindrähte anschlossen, in den Händen hielt, drückte er beide erwähnte Körper in der Flamme eines Bunsen-Brenners fest aneinander. Bei Rothglut begann der chemische Process und sofort zeigte die Nadel des Spannungsmessers in einem Experimente bis 0·85 Volt, ein anderesmal bis 1 Volt und blieb nahezu constant bei diesem Werthe, so lange Bioxyd vorhanden war. An der Kohlenplatte blieb eine graue Masse, Baryt, fest angeklebt, die an den Rändern, dort wo die Kohlensäure entwich, von dem daselbst gebildeten kohlensauren Baryum weiss gefärbt war.

Bei einer anderen Gelegenheit brachte Korda die beiden Körper (Kohle und Bioxyd) in einem feuerfesten Tiegel, den er in Coaksfeuer stellte, nebeneinander. Bei Rothglut erhob sich die EMK rasch bis 0·65 Volt und dann allmählich bis 0·9 Volt. So oft er dann den Tiegel aus dem Feuer zog, sank die Spannung rapid und stieg dann abermals, sobald er denselben wieder ins Feuer zurückstellte. Um den inneren Widerstand zu ermitteln, schaltete

er einen Widerstand von 4 Ohm mit dem Voltmeter parallel, was ein Sinken der Spannung von 0·8 auf 0·2 Volt nach sich zog; hieraus ergiebt sich der innere Widerstand für diesen Zeitpunkt auf 13·6 Ohm. In Anbetracht der verwendeten kleinen Flächen erschien die Zahl nicht überraschend. Der ganze Versuch dauerte anderthalb Stunden.

Nach Korda's Meinung scheint das sich bildende Baryt den Uebergang des Oxygens vom Bioxyd auf die Kohle zu vermitteln, und befindet sich in halbflüssigem, breiähnlichem Zustande, was eine elektrolytische Wirkung erklärlich erscheinen lässt. „Da nun Baryt" — sagt Korda weiter — „bei Erhitzen sich wieder zu Bioxyd regenerirt, verfügen wir in diesem Körper über ein Mittel, das Oxygen der Luft zur Bildung von Kohlensäure der Kohle so zuzuführen, dass ein Theil der chemischen Energie nicht in Wärme, sondern in elektrische Form umgewandelt wird. Selbstverständlich kann hierbei das Faraday'sche Gesetz wegen der zur Heizung nöthigen, zugeführten, äusseren Wärmeenergie kaum directe Anwendung haben."

Ausser mit Baryumbioxyd stellte Korda noch mit anderen Oxyden und Peroxyden Versuche an, und zwar vor allem mit Mangan-, Kupfer-, Blei- und Zinnbioxyd, konnte aber mit denselben bei direkter Berührung mit der Kohle keine EMK hervorrufen, trotz des Reductionsprocesses, der tadellos vor sich ging. Korda erblickte die Ursache dessen darin, dass diese Oxyde bei der Reduction gute Leiter der Elektricität werden und gewissermaassen Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden herbeiführen. Er kam daher auf den Gedanken, die Reduction auf indirektem Wege vorzunehmen und brachte er daher zwischen Kohle und Bioxyd eine dünne Schicht von trockenem, kohlensaurem Kalisalz, das bei hoher Temperatur (900° C.) schmelzflüssig und dadurch elektrolytisch wird. Seine Voraussetzung bestätigte sich. Von den vielen Ver-

suchen, die er z. B. mit schwarzem Kupferbioxyd ($Cu\ O_2$) das zu einem Plättchen comprimirt war, anstellte, sei der Verlauf hier mitgetheilt:

In kaltem Zustande		0·0	Volt
Nach	9 Minuten	0·1	„
„	15 „	0·9	„
„	34 „	1·0	„
„	45 „	1·1	„
„	54 „	1·1	„
„	61 „	1·0	„
„	75 „	0·9	Volt u. s. w.

Der innere Widerstand war für 1·0 Volt nach oben erwähnter Methode zu 3·2 Ohm bestimmt. Auf der Oberfläche des schwarzen Bioxyds bemerkte man nach dem Experiment rothes Kupferoxyd und metallisches Kupfer.

Schliesslich bemerkt Korda, dass jene alkalischen Peroxyde, welche er seinen Untersuchungen unterzog, ebenso EMK ergaben, wie das Baryumbioxyd. Diese sind das Natriumperoxyd $Na_2\ O_2$ und das Thalliumperoxyd $Tl_2\ O_2$. Ersteres ergab schon bei mässiger Temperatur 1 Volt, sobald aber die ganze Masse rothfeurig wurde, erfolgte eine explosionsartige Fusion, während welcher der Zeiger des Voltmeters auf Null sank und in entgegengesetzter Richtung bis 0·3 Volt ging, um dann langsam wieder in die ursprüngliche Richtung bis 0·6 Volt zurückzukommen. Korda erklärt dies daraus, dass bei der heftigen Oxygenentwickelung ein Theil des reducirten Bioxyds rasch wieder oxydirt wurde und dann wieder allmählich zu einfachem Oxyd sich verwandelte. Bei Thalliumperoxyd constatirte er ähnliche Wirkungen nicht, und die mit diesem Körper erzielte elektromotorische Spannung war bei einem Versuche (1 *g* Peroxyd auf Kohlenplättchen geschichtet) 0·3 Volt, bei einem zwischen 0·45 Volt.

Von oxydirenden Salzen versuchte er chlorsaures Kalium, das 0·25 Volt ergab und chromsaures

Kali (Bichromat), das 0·2 Volt erreichen liess. Mit Chromsäure (Anhydrid) selbst erzielte er keine Resultate.

Was endlich flüssige oxydirende Körper anbelangt, ergab Salpetersäure nichts, hingegen concentrirte Schwefelsäure schon bei mässigem Kochen 0·1 bis 0·15 Volt, wobei der innere Widerstand trotz der verwendeten kleinen Flächen (die eine der Elektroden war dünner Platindraht) nur 4 Ohm betrug.

Das Jacques'sche Element. Von der Idee ausgehend, dass man mit Zuhilfenahme eines geeigneten Elektrolyten eine Verbindung der Kohle mit Sauerstoff bewirken könne, hat W. W. Jacques im Jahre 1896 ein Element construirt, das im Hauptsächlichen aus einem Kohlencylinder besteht, der in schmelzflüssiges Aetznatron eintaucht. Ein in das geschmolzene Salz einmündendes Luftgebläse, soll, dem Wortlaute der Patentschrift[1]) nach, „das Salz mit einem Luftüberschuss imprägniren". Die Stromstärke soll hauptsächlich von der Geschwindigkeit der eingeblasenen Luft abhängen, mit welcher die Oxydation der Kohle im Zusammenhange stehe.

Bei diesem Verfahren — heisst es in der Patentschrift weiter — wird die Kohle stufenweise in Kohlensäure umgewandelt, die zum grössten Theile durch den Elektrolyten hindurch, in Blasen aufsteigt und entweicht; die resultirende Verbindung des Aetznatrons bleibe unverändert, während aus der Luft Sauerstoff verbraucht werde. Der in der Luft enthaltene Stickstoff, welcher für keine der angewendeten Substanzen Affinität besitze, entweiche ebenfalls in Blasenform durch den Elektrolyten hindurch. Das Aetznatron befindet

[1]) „An Improved Electric Battery, and Method or Process of Converting the Potential Energy of Carbon or Carbonaceous Materials into Electrical Energy." Englisches Patent Nr. 4788, A. D. 1896.

sich in einem Gefässe aus reinem Eisen, und übe, sobald es schmilzt, auf dasselbe keine merkbare chemische Wirkung aus; dieses Gefäss dient als negative Elektrode, während die Kohle die oxydirbare oder positive Elektrode bildet.

Die Rolle des Elektrolyten bestehe darin, der Kohle Sauerstoff aus der Luft zuzuführen, was am besten durch ein aus vielen feinen Strahlen bestehendes Gebläse geschehe. Der Elektrolyt solle in fortwährender Bewegung sein, damit stets neue, mit Sauerstoff beladene Partikel mit der Kohle in Contact kommen. Um elektromotorische Gegenkräfte zu vermeiden, soll sowohl der Elektrolyt als auch der ganze Apparat auf einer constanten Temperatur erhalten werden.

Der Apparat ist in Fig. 2 ersichtlich. *I* ist der Topf aus reinem (norwegischen) Eisen. *E* ist der Elektrolyt, Aetznatron, wie es gewöhnlich im Handel vorkommt. *C* ist die Kohle, welche ein guter elektrischer Leiter sein muss. *B*, $p^1 p^2$ sind Klemmen für die Drähte w^1 und w^2. *F* ist eine Heizvorrichtung, um Elektrolyten und Apparat auf constanter Temperatur (ungefähr 400 bis 500° C.) zu erhalten. *A* ist die Luftpumpe, *R* die von demselben bethätigte Brause, welche mit vielen kleinen Oeffnungen versehen ist. *S* ist ein Deckel aus isolirender Substanz, welcher zugleich als Hälter für die Kohle dient. Bei *v* entweichen die sich entwickelnden Gase. *O* ist eine Oeffnung, um den unrein gewordenen Elektrolyten abzulassen; bei *i* wird der frische Elektrolyt eingeführt.

„Obwohl" — sagt Jacques weiter — „der grösste Theil der sich bildenden Kohlensäure entweicht, verbindet sich doch ein Theil derselben mit einem Theile des Aetznatrons zu kohlensaurem Natron, und dieses im Vereine mit den in der Kohle enthaltenen erdigen Substanzen, verunreinigt langsam den Elektrolyten und schwächt natürlich den Nutzeffect des Apparates, der durch

Zufuhr frischen Elektrolyts wieder hergestellt wird. Die Verunreinigung des Aetznatrons durch Kohlensäure kann durch Hinzuthat von etwas Magnesiumoxyd verzögert werden."

Was die verwendete Kohle selbst anbelangt, meint Jacques, seien die zweckentsprechendsten Gattungen: Gasretortenkohle; präparirte ausge-

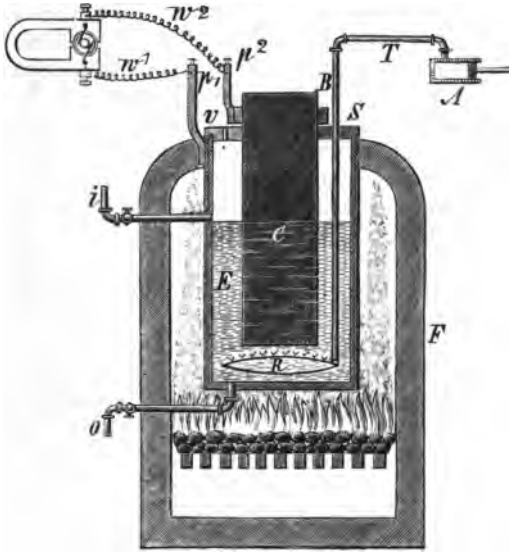


Fig. 2.

glühte Anthracitkohle; bituminöse Kohle, aus welcher genügend viel Kohlenwasserstoff ausgetrieben wurde, um sie leitfähiger zu machen; präparirte Holzkohle, mit einem Worte, künstlich hergestellte sogenannte Elektrodenkohle.

Aus einer weiteren Beschreibung[1]) erfahren wir ferner, dass Stone und Webster in Boston

[1]) The Electrical Engineer, vol. XXI, No. 419, p. 497. In derselben kurzen Beschreibung ist auch eine photographische Ab-

mit einer aus 100 Elementen bestehenden Batterie dreissig Glühlampen von 16 NK in „vollem Glanze" erhalten hätten. Um diese Lampen während $18^3/_4$ Stunden zu speisen, betrage der in den Töpfen durch Oxydation bewirkte Kohlenverbrauch 8 Pfund Elektrodenkohle. Die „durchschnittliche" Gesammtspannung der hundert Zellen sei 90 Volt, die Stromstärke 16 Ampère gewesen. Schliesslich berichten die Herren Stone und Webster noch, die „aus der verzehrten Kohle erhaltene elektrische Energie betrüge 82% der theoretischen".

Das Jacques'sche Element hat in Amerika, dem Vaterlande des Erfinders, grosses Aufsehen hervorgerufen. „Engineering Magazine" trieb den Enthusiasmus so weit, zu behaupten, diese „Erfindung" käme an Bedeutung der Röntgen'schen gleich.[1]) Schon beschäftigte man sich in den Zeitungen mit der Frage, was von nun an mit den vielen überflüssig gewordenen Dampfmaschinen, Gas- und Oelmotoren u. s. w. geschehen werde. Prof. Cross vom Massachusetts Institute of Technology und Prof. Rowland der John-Hopkins-Universität sollen, wenn man amerikanischen Blättern glauben soll, das Jacques'sche Element als eine der grossen Erfindungen des neunzehnten Jahrhunderts bezeichnet haben.[2])

Jacques ist also über Nacht in Amerika zu einem berühmten Manne geworden. Von seiner Bescheidenheit mag uns der Umstand einen Begriff geben, dass er in seiner Patentschrift es als seine

---

bildung des Jacques'schen Laboratoriums enthalten, auf welcher eine aus 100 Zellen bestehende Batterie, die von derselben gespeisten Glühlampen, die Luftpumpe für das Gebläse, der diese Pumpe antreibende elektrische Motor u s. w. figuriren. Angeblich soll der Motor mit Strom von der Batterie betrieben werden.

[1]) Engineering Magazine, 1896, vol. XI, No. 4. Es heisst hier: „As this discovery is of revolutionary character, it is destined to rival Röntgens discovery in scientific and practical interest."

[2]) Jacques, Elektriker der Bell Telephone Company in Boston, hat an den beiden genannten Instituten studirt.

„Entdeckung" reclamirt, dass durch Oxydirung der Kohle mittelst eines Elektrolyten die potentielle Energie der Kohle in elektrische Energie umgewandelt werden könne. Seine Erfindung — sagt er wörtlich — sei auf dieser seiner Entdeckung basirt. Unbescheidener aber als er selbst sind seine Lobredner, die wahrscheinlich Bedürfniss nach einem neuen „great man" empfinden. Alles, was früher auf diesem Gebiete gethan wurde, seien Missgriffe gewesen, bloss dem Genie Jacques' sei es vorbehalten gewesen, die Kohlenzelle zu einer solchen Vervollkommnung zu bringen, dass dadurch sowohl Dampf- oder Gasmaschine, als auch Dynamomaschinen überflüssig werden.

Im Anhange zu einer dieser Lobpreisungen finden wir auch folgende Daten über Vorgänger Jacques', jedoch ohne Angabe der Quellen, aus welchen sie geschöpft wurden:[1])

J. Hubert Davies habe im Jahre 1882 versucht, den Wirkungsgrad einer Metall-Kohlenzelle mit schmelzflüssigem Elektrolyten dadurch zu erhöhen, dass er in den Elektrolyten (Kalisalpeter) salpetersaure Dämpfe und atmosphärische Luft einleitete. Er habe auch als Ersatz für Salpeter Bariumoxyd, Bariumnitrat u. s. w. vorgeschlagen. Die von Stone und Goodwin mit dieser Zelle angestellten Versuche hätten aber einen Nutzeffect von weniger als 1% der Kohlenenergie ergeben. Ausserdem sei festgestellt worden, dass die Metallelektrode der Zelle vom Elektrolyten angegriffen wurde.

Ein Jahr später habe es A. Nelville Clark versucht, durch Einführung von atmosphärischem Sauerstoff in den geschmolzenen Elektrolyten die Wirkung einer Kupfer-Kohlenzelle zu erhöhen, und zugleich den Elektrolyten durch Sauerstoff zu regeneriren. Auch dieser Versuch habe zu keinem

---

[1]) G. H. Stockbridge: „The direct production of Electricity from coal." Engineering Magazine, Juli 1896, vol. XI.

praktischen Resultate geführt, und habe es sich auch hier gezeigt, dass die Metallelektrode vom Elektrolyten angegriffen wurde. Im Jahre 1890 habe H. Gibault vorgeschlagen, im Jablochkoff'schen Elemente den Salpeter durch eine billigere Substanz zu ersetzen, die durch Kohle wohl reducirt, aber durch Luftzufuhr wieder regenerirt werden könnte. Er habe bei dieser Gelegenheit vorgeschlagen, in den Elektrolyten ein Luftgebläse einzuführen, doch sei nichts darüber bekannt geworden, ob Gibault seine Idee auch praktisch ausgeführt habe. Dem Dr. Jacques, dem glücklichen Erfinder, sei es vorbehalten gewesen, eine erfolgreichere Methode zur Umwandlung der Kohlenenergie in elektrische zu entdecken.

Wir haben bis jetzt schon ersehen, und werden es im weiteren Verlaufe dieses Buches noch mehr erfahren, wie es mit der Originalität der Jacques'schen Zelle bestellt ist. Glücklicherweise verhält sich auch in Amerika ein grosser Theil der Elektriker ablehnend diesem naiven Enthusiasmus gegenüber. Als Probe hiervon diene Folgendes.

Kritik des Jacques'schen Elementes. Das in New-York erscheinende, unabhängige Fachblatt „Electricity" schreibt Folgendes zur Sache:[1]) „Die Stromstärke war 16 Amp., die EMK eines Elementes weniger als 1 Volt. Die Energie per Element würde also ungefähr 16 Watt, oder ungefähr $^2/_{100}$stel einer HP ausmachen. Es werfen sich nun folgende Fragen auf: Wie viel geht von dieser Energie ab, um die Luft ins Elektrolyt zu pumpen? und wie viel Brennmaterial ist erforderlich, um das Elektrolyt auf seiner Temperatur zu erhalten? Von der Kohlenelektrode wird als Kohle gesprochen. Wahrscheinlich war es die übliche, im elektrischen Schmelzofen zur Anwendung kommende Elektrodenkohle. Wenn ja, so kann man sie nicht billiger als für

[1]) Electricity, vol. X, No. 21.

120 Dollars pro Tonne beschaffen — und es würde sich dann beinahe empfehlen, statt Kohle Zink anzuwenden.

„Wenn wir 3 Watt per Kerze pro 16kerzige Glühlampe rechnen, erforderten die 30 gespeisten Glühlampen 1440 Watt. Die von der Batterie gelieferte Energie war 16 Amp. × 90 Volt, d. h gleichfalls 1440 Watt. Die zum Betriebe der Luftpumpe aufgewandte Energie wurde daher nicht, wie es hiess, von der Batterie bestritten, sondern kam von aussen her . . . Es heisst auch, es fände kein Verbrauch des Elektrolyten statt. Das ist keinesfalls richtig. Aetznatron, in fester Form der Luft ausgesetzt, absorbirt begierig Kohlensäure. Es muss dieselbe noch rapider absorbirt werden, wenn dem Salz in geschmolzenem Zustande Luft eingeblasen wird, und die Zerstörung des Elektrolyten muss noch schneller vor sich gehen, wenn wir erwägen, dass die Oxydation der Kohle selbst Kohlensäure zuführt. Würde aber bei der Oxydation der Kohle nicht Kohlensäure, sondern Kohlenoxyd erzeugt werden, dann wäre ein Nutzeffect von 82% eine Unmöglichkeit. Schliesslich muss bedacht werden, dass selbst die beste Elektrodenkohle Unreinigkeiten aufweist, die mit dem Elektrolyten schwer schmelzbare Verbindungen eingehen, so dass derselbe erneuert werden muss. Die Schlussfolgerungen sind daher: 1. Dass das Luftgebläse einen grossen Theil der erzeugten Energie in Anspruch nimmt; 2. dass zur kostspieligen Verbrennungssubstanz auch noch jene Brennstoffmenge addirt werden muss, die zur Flüssigerhaltung der Elektrolyten nothwendig ist; und 3. dass der Elektrolyt, wie in jedem anderen Element, erneuert werden muss."

C. J. Reed hat Versuche angestellt, welche ihn zu der Schlussfolgerung führten, dass die von der Jacques'schen Zelle entwickelte elektrische Energie nicht von einem Verbrauche der Kohlen-

elektrode, sondern von einem thermoelektrischen Contacte herrührten.[1])

Reed bediente sich bei seinen Versuchen eines Apparates, dessen eine Elektrode durch ein Eisenblechgefäss gebildet war, in welchem sich reines Aetznatron befand. Das Gefäss war mittelst eines angelötheten Drahtes mit der einen Klemme eines Voltmeters verbunden. Mittelst eines Bunsen-Brenners wurde das im Gefäss befindliche Aetznatron auf verschiedene Temperaturen gebracht, die sich von 66° C., dem Schmelzpunkte des Aetznatrons, bis zu 238° C., der Rothglut des letzteren, erhoben, worauf sie wieder langsam heruntergehen gemacht wurden. Als zweite Elektrode kamen Stifte aus Retortenkohle, Nickel, Kupfer, Eisen, Neusilber, Blei und Cadmium in Verwendung, welche abwechselnd mit dem geschmolzenen Aetznatron in Berührung gebracht wurden (Fig. 3).

Die Ablesungen am Voltmeter ergaben bei Berührung des Cadmiums mit dem Aetznatron eine Spannungsdifferenz von 0·90 Volt, wobei das Cadmium sich als positive Elektrode erwies. 38 Minuten später ergab eine neuerliche Ablesung, dass das Cadmium nunmehr zur negativen Elektrode geworden war und die Spannungsdifferenz 0·58 Volt betrug.

---

[1]) Electrical World, vol. XXXVIII, No. 4, p. 98. — Die hier angeführten Versuche wurden in einer gemeinschaftlichen Sitzung der chemischen und physikalischen Sectionen des Franklin Institutes am 26. Mai 1896 wiederholt. E. Thomson glaubt, dass in der Jacques'schen Zelle das Einblasen von Luft die Bildung einer Oxydschicht am eisernen Gefässe bewirke, welche während der Thätigkeit der Zelle fortwährend zu Metall reducirt werde. Kohlenstoff im Beisein von geschmolzenem Natriumhydrat suche dies letztere zu reduciren, wobei Natrium frei wird, das in nascirendem Zustande das Eisenoxyd zu Metall reducirt. Bei niedereren Temperaturen könnte sich eine Kette polarisirter Molecüle bilden, welche durch die Oxydation des Kohlenstoffs Natriumionen frei machen, welche die Reduction des sich in Folge Luftzutrittes fortwährend bildenden Eisenoxyds bewirken.

Ein Versuch mit einer Bleistange ergab 0·40 Volt Spannungsdifferenz zu Beginn und 0·30 Volt zu Ende des Versuches, wobei die Polarität der Bleielektrode ebenfalls von positiv auf negativ wechselte.

Die Uebereinstimmung im Verhalten der Kohlenstifte und Metallstifte führten Reed zur Ueberzeugung, dass der Ursprung der elektromotorischen Kraft in der Zelle derselbe sein müsse, ob nun Elektroden aus Kohle oder aus Metallen zur Verwendung kämen. Die Thatsache, dass bei einer etwas unter Rothgluthitze stehenden Temperatur eine Umkehrung der Polarität der Elektroden stattfindet, bestärkten Reed in der Ueberzeugung, dass die Vorgänge in der Zelle thermoelektrischer und nicht galvanischer Natur seien, weil sie wohl mit dem thermoelektrischen Verhalten aller Substanzen übereinstimmen, jedoch keineswegs mit einer chemischen oder galvanischen Wirkung in Einklang gebracht werden können. Reed hielt es damals für unmöglich, dass die in der Jacques'schen Zelle entwickelte elektrische Energie von einem statthabenden Verbrauche der Kohle herrühren könne. Der in seinen Versuchen verwendete Kohlenstift zeigte nach zahlreichen Experimenten anscheinend keine Spur von Abnützung; das in das Aetznatron eingetaucht gewesene Stabende unterschied sich im äusseren Ansehen in nichts von dem frei gebliebenen Ende.

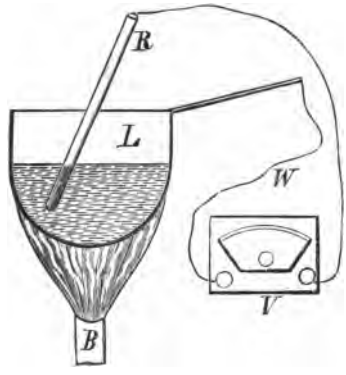


Fig. 3.

Reed's Versuche ergaben weiter, dass nach einer Versuchsdauer von 45 Minuten alle Elektrodenstifte ohne Unterschied ihre Polarität von positiv auf negativ wechselten, und dass an diesem Punkte die Aenderung der elektromotorischen Kraft rapid vor sich ging.

Bei Herabgang der Temperatur fiel auch die elektromotorische Kraft der Zelle, worauf die Elektrode ihre Polarität neuerlich umkehrte und wieder positiv wurde. Weiter wurde bemerkt, dass, wenn sich die eingetauchte Elektrode zu erwärmen begann, der Zeiger des eingeschalteten Voltmeters unruhig wurde, und in rapider unregelmässiger Weise hin und her schwankte.

Zum besseren Vergleiche der mit den einzelnen Elektrodenstiften erzielbaren Resultate befolgte Reed in seinen weiteren Versuchen folgende Anordnung:

L ist ein cylindrisches (Fig. 4) Gefäss aus Eisenblech, das mit unreinem Aetzkali gefüllt wird. Das Gefäss wird in einen Schmelztiegel eingeführt, der am Boden durchlöchert ist, so dass die Flamme eines Bunsen'schen Brenners Zutritt hat. Der Henkel des die eine Elektrode bildenden Gefässes ist mit der einen Klemme eines Voltmeters verbunden, während an die andere Klemme der von der zweiten Elektrode kommende Draht angeschlossen wird.

Die andere Elektrode besteht diesmal aus je einem Stift aus Kohle, Kupfer und Eisen, welche mittelst Asbest voneinander isolirt sind und mittelst einer Klammer in verticaler Position erhalten werden. Von den oberen Enden der in das Aetzkali eintauchenden Stifte führt je ein Draht nach einem dreitheiligen Voltmeter-Umschalter, so dass von jedem Stifte Ablesungen gemacht werden können.

Die Versuche wurden in folgender Weise vorgenommen:

Das im Gefäss befindliche Alkali wurde zum Schmelzen gebracht, worauf man es abkühlen liess. Dann stellte man zwischen der fest gewordenen Masse und den Stiften den Contact her und liess die Flamme auf das Gefäss einwirken.

Die Stifte aus Kupfer und Kohle zeigten bei positiver Polarität sofort das Entstehen einer elektromotorischen Kraft an, welche anwuchs, bis das Aetzkali in Verflüssigung gerieth. Bei einer Temperatur der Masse von 77° C. betrug die EMK 0·40 Volt.

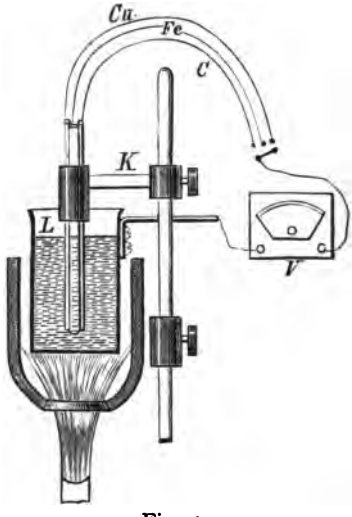


Fig. 4.

Von diesem Punkte angefangen wurde an jedem der drei Stifte, und zwar in der Reihenfolge Kohle, Kupfer, Eisen, jede Minute eine Ablesung gemacht.

Nach Verlauf von 48 Minuten war alles in dem Aetzkali enthaltene Krystallwasser ausgeschieden und die Masse kam in ruhigen Zustand. Zu gleicher Zeit erhob sich die Temperatur in rapider Weise. Die letzte Thermometerablesung fand nach Verlauf von 38 Minuten statt und zeigte 343° C. an.

Nach 104 Minuten wurde der Bunsen-Brenner durch eine Gebläseflamme ersetzt, ohne dass hierdurch eine weitere Erhöhung der Temperatur erzielt werden konnte, weil der Kupferstift die Wärme in rapider Weise ableitete. Aus diesem Grunde wurde ein Theil des Aetzkalis, sowie der Kupferstift entfernt, worauf sich die Temperatur bei heller Rothglut rasch erhob, während die

EMK des Kohlen- und Eisenstiftes fiel. Der Kohlenstift wechselte seine Polarität auf negativ und zeigte nach diesem Wechsel eine maximale EMK von 0·65 Volt. Der Vorgang ist aus der Curve, Fig. 5, ersichtlich, und zeigt uns dieselbe, dass die

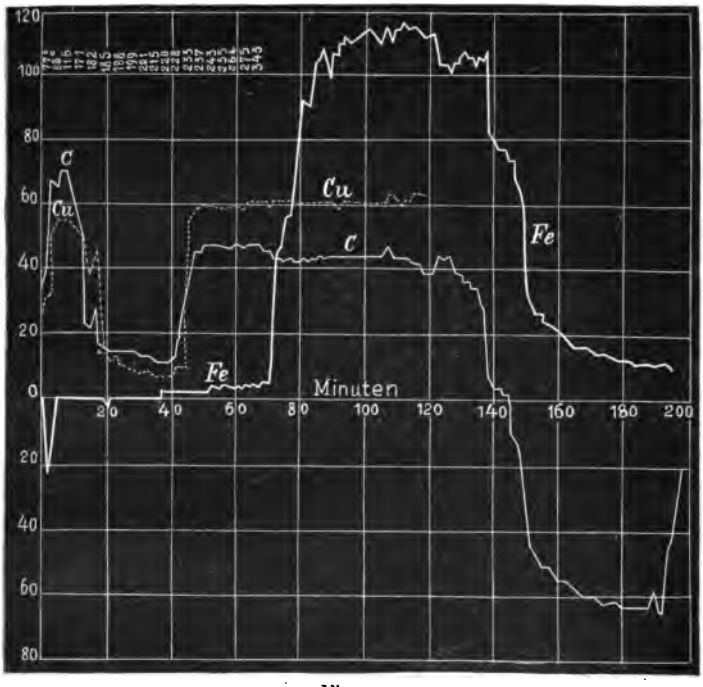


Fig. 5.

höchste EMK mit dem Eisenstift erzielt wurde, welche bei einer Temperatur etwas unter Rothglut 1·15 Volt betrug.

„Diese aussergewöhnlich hohe Potentialdifferenz könne" — meinte Reed — „im vorliegenden Falle nur thermoelektrischen Wirkungen zuzuschreiben sein." Durch die eine hohe Temperatur besitzende

Berührungsstelle zwischen Gefäss und Aetzkali, sowie durch die eine geringere Temperatur aufweisende Berührungsstelle zwischen Aetzkali und Eisenstift seien die Elemente der thermoelektrischen Zelle gegeben. Bei dem in Rede stehenden Versuche konnte der Temperaturunterschied zwischen den zwei Berührungsstellen kein grosser sein, und wenn dennoch die erzielte EMK eine so hohe war, so liesse sich daraus folgern, dass die thermoelektrische Wirkung eines Contactes zwischen Eisen und Aetzkali im Vergleiche zu anderen thermoelektrischen Elementen eine aussergewöhnlich hohe sei.

Im Verlaufe der Experimente werden im Zeitabschnitte zwischen der 44 und 98. Minute Ablesungen an kalten Kohlen-, Eisen- und Kupferstiften gemacht, welche rasch in das Aetzkali eingetaucht und aus demselben wieder entfernt wurden. Bei Vergleich dieser Ablesungen mit jenen, welche von erhitzten Stiften herrühren, erweist es sich, dass die EMK mit kalten Stiften höher ist als mit warmen. Der Durchschnittswerth dieser Ablesungen ist folgender:

	Warme Stifte	Kalte Stifte
Kohle	0·41 Volt	0·80
Eisen	0·14 „	0·42
Kupfer	0·57 „	0·58

Im Anhange zu den vorhin beschriebenen, die Jacques'sche Zelle betreffenden Versuchen führte Reed später andere aus,[1]) welche ihn zu einer von der vorigen ganz verschiedenen Schlussfolgerung brachten, und welche ihn nebenbei zu der Annahme veranlassten, er habe eine neue Methode zur Umwandlung von Wärme in elek-

[1]) „The Thermo-Tropic Battery and a New Method of Developing Electrical Energy." Electrical World, vol. XXVIII, p. 159. — Siehe auch: Zeitschrift für Elektrochemie, III. Jahrg. p. 144.

trische Energie entdeckt. Wir werden später auf diese angeblich neue, von Reed „thermotropisch" genannte Methode zurückkommen, und befassen uns vorläufig nur mit seinen Bemerkungen über die Jacques'sche Zelle, welchen eine längere Abhandlung über den Begriff eines galvanischen oder elektrolytischen Elementes vorausgeht.

Unterschied zwischen galvanischem und elektrolytischem Element. Reed beginnt folgendermaassen: „Wenn wir uns mit den Vorgängen befassen, welche in galvanischen und elektrolytischen Zellen statthaben, kann es leicht geschehen, dass die beiden miteinander verwechselt werden. Sie sind einander ähnlich, sind aber im Wesen voneinander verschieden. In beiden finden zwei simultane chemische Reactionen statt, von welchen je eine an einem Pol des Elektrolyten vor sich geht. In beiden Elementen, sowohl im galvanischen als im elektrolytischen, bilden diese zwei Reactionen das elektrochemische Aequivalent des Stromes. In beiden kann eine metallische Substanz entweder vom Elektrolyten aufgenommen oder aus demselben ausgeschieden werden, oder aber es kann Beides zu gleicher Zeit geschehen.

„In einer Beziehung aber unterscheiden sich die Wirkungen in dem galvanischen und elektrolytischen Element. Das galvanische Element giebt immer Energie ab, und ist spontan in seiner Wirkung — d. h. die Summe seiner chemischen Reactionen ist exothermisch. Das elektrolytische Element hingegen verbraucht immer Energie und ist nie spontan; d. h. die Summe seiner chemischen Reactionen ist entweder endothermisch oder „athermal"."

„Wenn in eine Kupfersulphatlösung" — sagt Reed weiter — „zwischen Kupferelektroden Strom eingeleitet wird, so wird aus dem Elekrolyt an der Kathode ein elektrochemisches Aequivalent an Kupfer abgeschieden werden, und eine gleiche

Menge Kupfer wird von der Anode an die Lösung abgegeben. Die Oxydation, sowie die Reduction gleicher Mengen Kupfer kann weder Energie absorbiren noch entwickeln, ausser wir nähmen an, es könnte Energie geschaffen oder vernichtet werden. Die Menge des oxydirten oder reducirten Kupfers kann bloss als ein Maass jener Stromstärke dienen, welche durch den Elektrolyt gegangen ist. Es hat von einer Elektrodenplatte auf die andere eine Uebertragung von Energie, nicht aber Entwickelung einer solchen, in der Zelle stattgefunden. Bei einem solchen Vorgange hat eine Transformation von Energie nur insoweit stattgefunden, als eine solche nothwendig war, um den Strom durch das widerstehende Medium des Elektrolyten hindurch zu zwingen, was dem Producte aus der Stromstärke und der EMK zwischen den Elektroden äquivalent ist.[1]) Nachdem diese Reaction keine exothermische ist, sondern Energie von aussen her verbraucht, ist sie eine elektrolytische und kann nicht spontan platzgreifen.

„In anderen Worten: Zwei chemisch reine Kupferelektroden in einer Kupfersalzlösung könnten weder elektrische Energie entwickeln, noch eine galvanische Zelle bilden. Aehnlicherweise können zwei Zinkelektroden in einer Zinksalzlösung keine galvanische Zelle bilden.

„Nehmen wir aber eine in Kupfersulphat eintauchende Kupferelektrode und eine Zinkelektrode

---

[1]) Ausser der elektrischen Zerlegungsarbeit der Elektrolyte ist in der Zelle die Arbeit für den Transport der Ionen durch den Elektrolyten hindurch, die Ohm-Joule'sche Wärmearbeit zu leisten. Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft der Zerlegung, in welcher alle partiellen elektromotorischen Kräfte der Einzelvorgänge enthalten sein sollen, mit E, die Stromstärke mit i, die Zeit mit t, so ist die Zerlegungsarbeit $E.i.t.$ Ist ferner w der wahre Widerstand der Zelle, so ist die Arbeit der Ionenreibung: $i^2.w.t.$ Es wird also die ganze elektrische Arbeit an der Zelle: Arb. $= E\,i\,t + i^2\,w\,t = i\,t\,(E + i\,w)$. Die Grösse $E + i\,w$ ist die Spannung Δ an der Zelle: $\Delta = E + i\,w$. (Vogel: Theorie elektrolytischer Vorgänge.)

in Zinksulphat, wobei die beiden Lösungen durch eine poröse Scheidewand getrennt sind, so dass sie sich langsam vermischen können, so haben wir in dieser Anordnung eine galvanische Zelle, welche entweder Energie absorbiren, oder solche entwickeln kann. Sie kann entweder als elektrolytische oder als galvanische Zelle ihre Wirkungen äussern. Leiten wir in diese Zelle derart Strom ein, dass hierbei die Zinkelektrode als Kathode dient, so wird an der Zinkplatte ein elektrochemisches Aequivalent Zink abgeschieden werden, und ein gleiches elektrochemisches Aequivalent an Kupfer wird von der Kupferplatte an die Lösung abgegeben werden.[1]) Die Summe dieser Reactionen ist endothermisch, und die absorbirte Energie ist gleich dem Unterschiede zwischen den Bildungswärmen äquivalenter Mengen von Kupfer- und Zinksulphat. Dieser Betrag elektrischer Energie wird in chemische Energie umgewandelt und die Wirkung der Zelle ist eine elektrolytische. Die für diese Arbeit aufgewandte EMK addirt sich zu jener, welche nöthig ist, den Strom durch das Elektrolyt hindurch zu zwingen.

„Wenn wir die äussere Stromquelle entfernen und die Kupfer- und Zinkelektrode mittelst eines Leiters kurzschliessen, wird eine spontane Umkehrung dieser Reactionen stattfinden. Das Zink geht in die Lösung und ein äquivalenter Betrag an Kupfer wird an der Kupferplatte abgeschieden, wobei beide elektrochemisch äquivalent zum Strome sind, welcher im Schliessungskreise fliesst. Hier entwickelt sich als elektrische Energie ein Energiebetrag, welcher dem Unterschiede zwischen den Bildungswärmen des Kupfer- und Zinksulphats genau gleichwerthig ist. Die Wirkung der Zelle

[1]) Faraday's Gesetz: Sind in einer Zersetzungszelle mehrere Elektrolyte vorhanden, so sind die Gesammtmengen der zerlegten Substanzen äquivalente Summen, und die Gewichtsmengen der aus ihnen abgeschiedenen Bestandtheile sind gleichfalls äquivalente Summen.

ist exothermisch und spontan, d. h. sie ist eine galvanische Wirkung."

„In dem (später zu beschreibenden) thermotropischen Contacte" — sagt Reed weiter — „haben wir zwei Kupferstücke, welche mit einer dazwischen gelagerten, als Elektrolyt wirkenden Kupferoxydschicht in Berührung kommen. Kupfer wird an einer Oberfläche abgeschieden. Eine gleiche Menge Kupfer wird an der anderen Oberfläche oxydirt, aber diese Reactionen entwickeln keine Energie und deshalb ist die Transformation keine galvanische."

„Dieselbe Argumentation kann" — schliesst Reed — „auch auf die Jacques'sche Zelle angewendet werden. Jacques hat über die Richtung, in welcher der Strom in seiner Zelle fliesst, keine Angaben gemacht. Angenommen, die Kohle verhielte sich wie die Zinkelektrode in einem Daniell'schen Element, so würde sie zu einem, dem auftretenden Strome äquivalenten Betrage oxydirt, ob nun die Wirkung eine galvanische oder elektrolytische ist. Die einzigen Substanzen des Elektrolyts (Natronhydrat), welche durch Reduction ausgeschieden werden können, sind Natrium und Wasserstoff. Die Energieentwickelung dieser Zelle kann daher auf zwei Annahmen beruhen: entweder wird Natrium oder aber es wird Wasserstoff frei. Das Freiwerden eines Betrages von, sei es nun Natrium oder sei es Wasserstoff, das der oxydirten Kohle elektrochemisch äquivalent wäre, würde viel mehr Energie absorbiren, als aus der Verbrennung der Kohle entwickelt werden könnte. Die Wirkung der Jacques'schen Zelle ist daher hoch endothermisch und elektrolytisch, anstatt galvanisch. Die chemischen Reactionen in dieser Zelle verbrauchen nothwendigerweise viel Energie und sind der Entwickelung des elektrischen Stromes hinderlich. Die gesammte Energie, welche durch die Oxydation der Kohle entwickelt wird, sowie die absorbirte

Energie, welche zur Reducirung von Wasserstoff oder Natrium nothwendig ist, gehen verloren, nachdem das reducirte Natrium oder Wasserstoff, an welchen diese Energie verbraucht wurde, verloren gehen.

„Die Möglichkeit einer galvanischen oder elektrolytischen Zelle, in welcher eine Oxydation ohne eine äquivalente Reduction platzgreifen könnte, ist keiner Besprechung werth. Man könnte in der Mechanik ebensogut von einer Welle mit nur einem Ende reden . . . ."

Jacques hat bis jetzt wenig auf die Kritiken seiner „Erfindung" zu antworten gewusst. In einer illustrirten amerikanischen Zeitschrift[1]) finden wir einen von ihm gezeichneten Artikel, in welchem er von neuem behauptet, sein Element weise 32% des theoretischen Nutzeffectes auf. Er berechnet dies aus den Ergebnissen, die er mit einer 2·05 elektrische Pferdekraft entwickelnden Batterie erhalten haben will. Der Kohlenverbrauch hätte in der Zelle selbst 0·223, in der Heizvorrichtung 0·336 Pfund pro elektrische Pferdekraft betragen; natürlich macht er auch hier wieder keinen Unterschied zwischen gewöhnlicher und Elektrodenkohle. 1 Pfund Kohle, von welcher 0·4 in der Zelle, 0·6 in der Heizvorrichtung consumirt wurde, hätte 1399 Wattstunden geliefert. Der Nutzeffect seines Apparates sei daher zwölfmal grösser als der einer Dampfdynamoanlage.

Kohlengas und directe Elektricitätsgewinnung aus Kohle. Der Enthusiasmus, welchen die Veröffentlichungen über die Jacques'sche Zelle in gewissen Kreisen Amerikas hervorrief, veranlasste einen dortigen Gastechniker, D. M. Dunning[2]) zu der Betrachtung, dass bei der Gewinnung des Steinkohlengases eigentlich der richtigste Weg zur Um-

[1]) Harper's Magazine, 1896, Decembernummer.

[2]) „Gas versus Electricity direct from Coal." The Engineering Magazine, New-York, 1896, vol. XI, p. 1008.

wandlung der Kohlenenergie in andere Energieformen eingeschlagen wird, und dass Apparate wie die Jacques'schen, im Vergleiche zu modernen Gasbereitungsapparaten, nur einen verschwindend geringen Nutzeffect aufweisen können. Durch die Verwerthung der Nebenproducte, sowie durch die Einführung des Gasglühlichtes habe die Gastechnik einen grossen Schritt nach vorwärts gethan, und wenn auch der theoretische Nutzeffect der Gasbereitung nur mit etwa 20% angenommen werden könne, so sei es doch Thatsache, dass man bei der Verwerthung der Nebenproducte die anderen 80% des Kohlenpreises wieder hereinbekommen könne. „Aber setzen wir selbst voraus" — schliesst Dunning — „es gelänge, die Jacques'sche Zelle so zu vervollkommnen, dass sie 100% theoretischen Nutzeffect aufwiese, so würde sie erst dann am Beginne der Möglichkeit sein, mit der modernen Gasfabrikation in Concurrenz zu treten."

Hierzu macht „Electrician"[1]) folgende Bemerkungen: „Der Autor ist der Meinung, dass deswegen, weil bei der Gasbereitung 20% der Kohlenenergie in Gas umgewandelt werde, die anderen 80% aber durch den Verkauf der Nebenproducte hereinkämen, die Elektricitätsgewinnung „direkt aus Kohle" keine Existenzberechtigung habe. Man flunkert fortwährend mit diesen wundervollen Nebenproducten, mit Hilfe welcher die Gasgesellschaften, wenn sie nur wollten, ihr Gas umsonst abgeben könnten. Dunning fügt diesem alten Spass noch die Bemerkung hinzu, dass Leuchtgas „direkt aus Kohle" gewonnen werde, so dass es von keinem Vortheil sein könne, aus dieser Energiequelle Elektricität gewinnen zu wollen. Oberflächlich überzeugend, sind diese Behauptungen, sobald man ihnen auf den Grund geht, hohl und

[1]) Electrician, vol. XXXVII, 1896, p. 686.

unlogisch. Nehmen wir an, es würde durch irgend ein bis jetzt unentdecktes Verfahren möglich werden, ein kohleverzehrendes Element von hohem Nutzeffect zu construiren. Dunning meint, dass erst dann, wenn der Nutzeffect eines solchen Elementes 100% betrüge, es anfangen könnte, mit der modernen Gasbereitung in Wettkampf zu treten. Damit ist zugestanden, dass ein solches Element das elektrische Licht dem Gaslicht gegenüber in eine günstigere Stellung brächte, als jene, welche es gegenwärtig mit den Dampf- und Dynamo-Centralen einnimmt. Moderne Dampfdynamoanlagen haben bei höchster Belastung einen Energienutzeffect von 7 bis 10% und einen noch geringeren im jährlichen Durchschnitte, und dennoch haben sie auf die Gasindustrie einen merklichen Einfluss ausgeübt. Und wir sollten nun glauben, die Gasgesellschaften würden es in stiller Beschaulichkeit hinnehmen können, wenn es durch irgend ein Verfahren gelänge, den Energienutzeffect einer elektrischen Anlage mit einemmale auf das Zehnfache zu erhöhen, während ihr Anlagecapital und Betriebskosten bedeutend verringert werden?"

So weit „Electrician", das hervorragendste elektrische Fachblatt Englands. Obzwar sowohl der Artikel Dunning's wie auch die Entgegnung des „Electrician" rein polemischer Natur sind, haben wir es doch für zweckmässig erachtet, dieselben in diesem Buche aufzunehmen. Der veraltete, aber immer wieder neu erstehende Antagonismus zwischen Gas und Elektricität hat ja (so wunderliche Blüthen er auch manchmal treiben mag) schon so manchen Fortschritt in den technischen Wissenschaften bewirkt, und beide Parteien fühlen sich angespornt, auf die Vervollkommnung ihres Systems hinzuarbeiten. Das Raisonnement Dunning's ist: Warum soll man aus Kohle, *auf Umwegen* über Thermozellen, Kraft und Licht machen wollen, da man dies durch direkte Umwandlung der Kohle in Gas

viel einfacher erreichen kann? Darauf kann man antworten: Die heutige Welt verlangt Kraft und Licht nicht in Form von *Gas*, sondern von *Elektricität*. Das ist nun einmal so, und daran wird selbst die weitgehendste Vervollkommnung der Gastechnik nichts ändern.

Als technisches Mittel zur Herstellung der Elektricität aber gewinnt die Kohlenenergie in gasförmiger Gestalt immer mehr Bedeutung. Schon in den allerersten Anfängen des elektrischen Lichtes hat der Gasmotor der Entwickelung des neuen Lichtes die werthvollsten Dienste geleistet. Der Gasmotor aber hat wieder der Elektricität seine Ausbildung zu verdanken. Aus den kleinen, unregelmässig laufenden, schwer regulirbaren Gasmotoren der Siebzigerjahre sind gut gehende, exact regulirende und sogar ökonomische Maschinen geworden, und zwar deshalb, weil man eben diese Eigenschaften für elektrischen Lichtbetrieb so verlangte. Schon baut man Gasmaschinen von bis zu 300 Pferdekraft als courante Type — die nächste Pariser Weltausstellung soll uns sogar eine Otto'sche Maschine von 1000 Pferdekraft bringen — und damit bricht auch für die Gasmaschine eine neue Aera an, welche ihr die Elektricität erschlossen hat.

Obzwar es schon zahlreiche elektrische Centralstationen mit Gasmaschinenbetrieb giebt, und obwohl manche davon wenigstens ebenso ökonomisch arbeiten sollen wie eine Dampfanlage, so liegt es doch auf der Hand, dass eine Centrale, so lange sie auf das kostspielige Leuchtgas, das sie von einer localen Gasgesellschaft beziehen muss, angewiesen ist, sich nicht gut rentiren kann. Es führt uns dies zu dem nächsten Schritt: vor allem eine Gasgeneratoranlage zu bauen und mit dem in *eigener Regie* erzeugten Gase die Maschinen und Dynamos zu betreiben. Noch ist es nicht ganz entschieden, was unter Umständen langwieriger

ist: die Erzeugung von Dampf oder von Gas; einen schwerwiegenden Vortheil aber hat die Gasanlage für sich und der ist: *die Möglichkeit der Accumulirung der Energie* in Behältern.

Wenn wir von den ersten Installationskosten absehen, ist bei der Umwandlung der Kohlenenergie in andere Formen der mögliche Nutzeffect bei Gas jedenfalls grösser wie bei Dampf. Die Herstellung von *Nutzgas* gewinnt deshalb für uns ein bedeutendes Interesse. Das reine Wassergas, wie es in Folge der Reaction $C + H_2O = CO + H_2$ dargestellt wird, dürfte seiner giftigen Wirkungen wegen kaum in ausgedehnte Verwendung kommen. Eine andere Art des Wassergases das Dowson-Gas, hat mehr Aussicht auf Erfolg. Seine Herstellung ist anscheinend eine einfache; es entsteht aus der Einwirkung des Dampfes auf glühende Kohlen, wird über einfach construirte Kühler und Scrubber in einen Behälter geleitet, wo es zum sofortigen Gebrauche bereit gehalten und auch in beliebigen Mengen accumulirt werden kann. — Es entspricht das zwar noch nicht unserem Ideale: „Elektricität direct aus Kohle", weil noch immer Motor und Dynamo zwischen beiden liegen — aber einen annähernden Schritt zur Erreichung unseres Ideales haben wir doch gemacht: Wir haben die Energie der Kohle in einen solchen Zustand überführt, der eine *directe* Aufspeicherung dieser Energie möglich macht.

Wenn wir uns nun der Hoffnung hingeben können, dass überall dort, wo es örtliche und andere Umstände zulassen, ein Vortheil dadurch erzielt werde, dass wir die Kohlenenergie anstatt in Dampf in *Gas* umwandeln, so führt uns unser Streben noch einen Schritt weiter. Noch immer haben wir die Dynamomaschine und ihren Antriebsmotor, also zwei Verlustquellen zu beseitigen. Aus diesen zweien wollen wir einen einzigen Apparat machen, der bei hohem Nutzeffect wenig Wartung

benöthigt. Das Volta-Element ist ein anscheinend bequemer Energieumwandler. Wie verführerisch scheint der Gedanke, die in Gasform gebrachte Kohlenenergie in einem solchen Apparate umzuwandeln! Versuche zur Realisirung dieses Gedankens sind gemacht worden, und denselben werden zweifelsohne noch viele folgen. Man wird auch mit verschiedenen Arten von Gasen experimentiren. Auf Dowson ist Thwaite gefolgt und so geht es weiter; noch kann man nicht sagen, welchen Aufschwung die in den Dienst der Elektricität gestellte Gastechnik, die von der Elektrochemie in Schwung gebrachte Nutzgaserzeugung haben wird: aber er wird ein bedeutender sein.

Darum denken wir, dass der Antagonismus zwischen Gas und Elektricität heute keine eigentliche Berechtigung mehr habe. So wie es für den Gastechniker von Nutzen ist, sich mit Elektricität zu beschäftigen, ebenso gilt dies auch im umgekehrten Sinne vom Elektrotechniker. Durch vorurtheilsfreies Studium werden sich die Beiden auf einmal verstehen lernen, und dieser Zeitpunkt ist uns nun sehr nahe gerückt.

III.

Elemente mit zwei Metallelektroden in schmelzflüssigem Elektrolyt.

Anregung Ritter's. H. Davy hatte im Jahre 1801 nachgewiesen, dass „trockener Salpeter, Aetzkali und Aetznatron Elektricitätsleiter werden, wenn sie bei hohem Temperaturgrad in Flüssigkeitszustand gebracht werden."[1]) Davy's Versuche hatten Ritter im Jahre 1808 zu zwei Abhandlungen veranlasst, welche er im Februar und März

[1]) Journals of the Royal Institution, 1802, p. 53.

des vorgenannten Jahres in der physikalisch-mathematischen Classe der bayerischen Akademie der Wissenschaften vorlas. In der zweiten dieser Abhandlungen[1]) findet sich eine der ersten Anregungen zur Elektrolyse schmelzflüssiger Salze. Sie lautet folgendermaassen: „Früh schon war ich auf die Wahrscheinlichkeit geleitet worden, *dass in blossem im Feuer geschmolzenen Kali* (und Natron) sich die Davy'schen Producte *durch den negativen Pol der Volta'schen Säule,* wie durch alles, was Hydrogen gäbe, müsste erzeugen lassen. Ich hatte nämlich schwache Platindrähte bei breiten Säulen, wo die erzeugte Hitze gross war, in der dadurch bewirkten siedenden und concentrirtesten Kaliauflösung, oder mehr schon, wohl *Schmelzung*, bei völligem Glühen dieser Drähte, doch die neue Substanz, und zwar recht in Menge, erzeugen sehen, und schon dachte ich an eine Vorrichtung, worin ich im feurigen Flusse stehendes Kali und Natron, sowohl mit Säulen, als mit einzelnen Ketten behandeln könnte . . . ."

Faraday's Versuche. Die Thatsache, dass Wasser in gefrorenem Zustande viel von seiner Leitungsfähigkeit verliere, brachte Faraday auf die Vermuthung, dass Wasser nicht der einzige Körper sein könne, der die Eigenschaft besitze, Leitungsfähigkeit im flüssigen Zustande anzunehmen und dieselbe im festen Zustande zu verlieren. Er prüfte vor allem verschiedene Körper in geschmolzenem Zustande auf ihre Leitungsfähigkeit, z. B. Chlorblei, Chlorsilber, Chlornatron, schwefelsaures Natron, Bleioxyd, kohlensaures Kali und Natron u. s. w., und fand, dass dieselben in flüssigem

[1]) Ritter: „Fernere Versuche und Bemerkungen über Davy's metallähnliche Producte aus Alkalien; nebst einer Revision der Geschichte des Pyrophors und anderer Selbstzünder dafür, und der Zusammenstellung älterer Erfahrungen, welche ähnliche Producte auch für verschiedene Erden wahrscheinlich machen." Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie, 1808, Bd. V, p. 440.

Zustande Leiter waren, während sie im festen zu Isolatoren wurden. Er fertigte eine ziemlich ausgedehnte Liste dieser Körper an, und wies darauf hin, in welch engem Zusammenhange der Grad der Leitungsfähigkeit mit dem Flüssigkeitsgrade des betreffenden geschmolzenen Salzes stehe.[1])

Später fand Faraday, dass eine jede in erwähnter Liste aufgeführte Substanz in flüssigem Zustande zwischen zwei Metallelektroden ebenso wirke wie das Wasser in einer gewöhnlichen Zelle. Bei Salpeter, Kaliumchlorat, Pottasche, schwefelsaurem Natron, Chlorblei, Chloride von Natron, Bismuth, Calcium, Wismuthoxyd, Bleioxyd u. s. w. zwischen Kupfer- und Platinelektroden war die Stromrichtung eine solche, als hätten Säuren die Metalle angegriffen. Wurden aber Elektroden aus Platin und Eisen angewendet, waren die elektrischen Wirkungen kräftigere.[2])

Die Versuche von Andrews. In einer im Jahre 1837 veröffentlichten Abhandlung[3]) berichtete Thomas Andrews, damals Professor in Belfast, Folgendes: „Die interessante, von Faraday gemachte Entdeckung des starken Leitvermögens gewisser geschmolzener Salze für Volta'sche Elektricität liess mich vermuthen, dass ähnliche Ströme, wie die von Seebeck entdeckten thermoelektrischen, erzeugt werden möchten, wenn man diese Salze mit Metallen in Berührung setzte. Nachdem ich zwei gleiche Platindrähte mit den Enden eines empfindlichen Galvanometers verbunden hatte, schmolz ich auf dem freien Ende eines der Platindrähte ein Boraxkügelchen an der Flamme einer

---

[1]) Faraday: Experimental Researches in Electricity. Fourth series, April 1833.

[2]) Idem. Fifth series, June 1833.

[3]) „Ueber die Erregung thermoelektrischer Ströme zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen." Philosophical Magazine, Serie III, vol. X, p. 433. Uebersetzung in Annalen der Physik und Chemie, 1837, Bd. XLI, p. 164.

Weingeistlampe, und brachte den zweiten Draht, stärker erhitzt als der erste, in Berührung mit dem geschmolzenen Kügelchen. Sogleich wurde die Nadel mit grosser Heftigkeit bis ans Ende der Scala getrieben. Die Richtung des Stromes ging, wie es die Ablenkung der Nadel zeigte, von dem heisseren Platindraht durch das geschmolzene Salz zu dem kälteren Draht. Ein bleibender elektrischer Strom in derselben Richtung wurde erhalten, wenn man die Kugel zwischen beiden Drähten schmolz, und die Weingeistflamme so anbrachte, dass die Drähte an den Berührungspunkten mit dem Salz ungleiche Temperaturen erhielten. Mit kohlensaurem Natron, statt des Boraxes genommen, wurden ähnliche, aber kräftigere Ströme erhalten."

Andrews schaltete bis zu zwanzig solcher Elemente auf Spannung, und wandte die so gebildete Batterie zu den verschiedensten Experimenten an, ohne dass die Platindrähte eine Spur von erlittener chemischer Einwirkung gezeigt hätten. Aehnliche Resultate wurden erhalten, als man statt des Borax andere geschmolzene Salze, wie kohlensaures Kali, Chlorkalium, Jodkalium, schwefelsaures Natron, Chlorstrontium u. s. w. anwandte. Bei Ersetzung der Platindrähte durch Palladiumdrähte wurden in jeder Hinsicht ähnliche Ströme erhalten.

„Wenn Platin durch eine geschmolzene Perle von Soda oder Borax verbunden wurde mit Palladium oder Gold oder Silber, so ging der Strom, immer vom Platin durch das geschmolzene Salz zu dem anderen Metall, vorausgesetzt, dass das Platin die höhere Temperatur hatte. War das Palladium heisser als das Platin, so ging der Strom umgekehrt, d. h. vom Palladium zum Platin. Wenn das Platin in einer höheren Temperatur dem Kupfer gegenüber gestellt und geschmolzener Borax oder geschmolzene Soda zwischen beide gebracht wurde, so ging der Strom bei sehr vielen Versuchen vom

Platin durch das Salz zum Kupfer. Nur in dem Falle, wenn durch die Wirkung der Flamme eine sehr rasche Bildung und Lösung von Kupferoxyd stattfand, wurde ein umgekehrter Strom erhalten. Bei Ersetzung des Kupfers durch Eisen fand eine heftige chemische Action statt; der Borax oder die Soda wurde von gelöstem Eisenoxyd dunkel und trübe, und die Richtung des Stromes ging im Allgemeinen vom Eisen zum Platin, selbst wenn das letztere viel heisser war als das erstere. Aus den obigen Versuchen erhellt" — sagt Andrews weiter — „dass, *wenn ein geschmolzenes Salz, welches ein Elektricitätsleiter ist, mit zwei Metallen von verschiedener Temperatur in Berührung gebracht wird, immer ein elektrischer Strom entsteht*, und dass, wenn keine chemische Action störend einwirkt, die Richtung des Stromes nicht durch die Natur des Salzes oder Metalles bedingt wird, sondern immer von dem heisseren Metall durch das geschmolzene Salz zu dem kälteren Metall geht."

Andrews schliesst seine Abhandlung folgendermaassen: „Bisher habe ich nur die Ströme beschrieben, welche bei vollkommener Schmelzung des zwischen die Metalle gebrachten Salzes erregt werden; *allein schon ehe das Salz wirklich geschmolzen ist, werden elektrische Ströme erzeugt*, deren Richtung nicht mehr den oben ausgesprochenen einfachen Gesetzen folgt, sondern in der sonderbarsten und auffallendsten Weise schwankt. Hier ein Versuch: Ein kleiner Platinlöffel ward zum Theile mit geschmolzenem kohlensauren Natron gefüllt, und mit sorgfältiger Vermeidung der metallischen Berührung, das Ende eines dritten Metalldrahtes in das geschmolzene Salz getaucht. Wenn das Salz erkaltet war, wurden Draht und Löffel mit dem Galvanometer verbunden. Als der Löffel an seinem Boden durch eine kleine, in bedeutender Entfernung darunter aufgestellte Weingeistflamme sehr mässig erhitzt wurde, entstand ein Strom vom Löffel zum

Draht oder von dem heisseren Metall zu dem kälteren. Dieser Strom war jedoch schwach, und liess sich selten länger als wenige Minuten unterhalten. Bei Steigerung der Hitze am Boden des Löffels bis zur Schmelzung des Salzes daselbst, während der den kälteren Draht umgebende Theil des Salzes noch starr war, wurde ein kräftiger Strom erhalten, der vom Draht zum Löffel ging, d. h. vom kalten Metall zum heissen. Als die Temperatur des Löffels noch mehr gesteigert wurde, so dass die ganze Masse des Salzes schmolz, war der Strom natürlich wieder umgekehrt, d. h. ging vom heissen Metall zum kalten. Interessant zu beobachten war es, wie heftig die Nadel dieserwegen bei der geringsten Bewegung der Flamme von einem Ende ihrer Scala zu dem entgegengesetzten übersprang." [1])

Die Versuche Hankel's. W. G. Hankel nahm im Jahre 1858 die Andrews'schen Versuche wieder auf. In seinem Berichte [2]) nennt er den, vom Platin-

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit müssen wir auch der Ströme gedenken, welche von Becquerel „pyroelektrische" genannt werden, und dann auftreten, sobald Metallelektroden mit geschmolzenem Glas oder anderen schmelzflüssigen glasigen Substanzen in Contact gebracht werden. Wenn eine Kupfer- und eine Eisenelektrode ins Feuer gesteckt werden, lässt sich kein Strom constatiren; sobald aber die Kupferelektrode in eine dem Schmelzen nahe Glasröhre gebracht wird, tritt ein Strom auf, der vom Eisen durch die glühenden Kohlen und das Glas hindurch zum Kupfer geht. Hierbei oxydirt sich das Eisen, während das Kupfer blank bleibt. Man kann nun im Experiment die Eisenelektrode durch einen Kohlenstab ersetzen, der an einem Ende rothglühend gemacht und mit diesem Ende auf eine Glasröhre gepresst wird, in welcher sich die Kupferelektrode befindet. Der auftretende Strom geht nun von der Kohle ebenfalls nach dem Kupfer. Man kann endlich auch ein „pyroelektrisches Element" Eisen-Kohle herstellen, wobei die Kohle als negative Elektrode fungirt. Becquerel machte seinerzeit den Vorschlag, die Hochofen- und Rauchgase der Fabriken zur Stromerzeugung mittelst pyroelektrischer Elemente zu verwenden.

[2]) Hankel: „Ueber Elektricitätserregung zwischen Metallen und erhitzten Salzen." Annalen der Physik und Chemie, 1858, Bd. CIII, p. 612.

tiegel durch die Salzmasse zur eingetauchten Elektrode gehenden Strom einen *aufsteigenden*, dagegen einen in umgekehrter Richtung fliessenden einen *absteigenden*. Ist nach dem Eintauchen der Elektrode in die geschmolzene Salzmasse der Tiegel erkaltet, und wird dann von neuem erhitzt, so entsteht beim Beginne des Erhitzens in dem noch festen Salze, wofern dasselbe überhaupt leitet, ein aufsteigender Strom; er geht also vom heisseren Metalle durch die Salzmasse zu dem weniger heissen. Beginnt dann das Salz an den Wänden des Tiegels zu schmelzen, so wird dadurch eine Ursache zu einem absteigenden Strome geschaffen; gleichzeitig besitzt aber der Tiegel gewöhnlich eine höhere Temperatur als die noch in der festen Masse stehende Elektrode. In welchem Sinne nun, in Folge der zwei in gerade entgegengesetzter Richtung wirkenden Erregungen, die Nadel des Galvanometers abgelenkt wird: ob sie im Sinne eines aufsteigenden oder eines absteigenden Stromes ausschlägt, hängt von den relativen Grössen jener beiden Erregungen ab. In vielen Fällen lässt sich nicht nur die Stärke, sondern selbst auch die Richtung des Ausschlages durch Aenderung des Verhältnisses jener Grössen beliebig abändern. Nach Vollendung des Schmelzens entsteht wieder (jedoch mit Ausnahme des schwefelsauren Kupferoxydkalis) ein aufsteigender Strom, wie ihn die Temperaturdifferenz erwarten lässt.

„Nach dem Auslöschen der Lampe wird vor dem Beginn des Erstarrens das Verhältniss der Temperaturen sich umgekehrt als beim Erhitzen gestalten, und in Folge dessen ein aufsteigender Strom eintreten (mit Ausnahme des schwefelsauren Kupferoxydkalis, sowie des salpetersauren Kalis und Natrons, bei denen ein aufsteigender Strom erscheint). Das Erstarren, wobei die Tiegelwand von fester, die innere Elektrode dagegen von flüssiger Masse umgeben wird, giebt umgekehrt wie

zuvor das Schmelzen, Ursache zu einem aufsteigenden Strome; ob derselbe aber die Nadel überhaupt in seinem Sinne abzulenken vermag, und in welcher Stärke, hängt wieder von den relativen Grössen der durch die Temperaturdifferenz einerseits und durch die Berührung verschiedener Aggregatszustände andererseits erzeugten elektrischen Erregungen ab. Nach dem Erstarren zeigt sich im Allgemeinen, wofern überhaupt noch Leitung in der Salzmasse vorhanden ist, in Folge der Temperaturdifferenz ein absteigender Strom. Ein aus gleichen Aequivalenten kohlensauren Kalis und Natrons bestehendes Gemisch bildet nach dem Erstarren erst eine grauliche opalartig aussehende Masse, die sich nach einiger Zeit in weisses, krystallinisches Salz verwandelt; dieser Uebergang des einen Zustandes in den anderen scheint ebenfalls mit einer besonderen Elektricitätserregung, und zwar im Sinne eines aufsteigenden Stromes verbunden zu sein. In gleicher Weise giebt beim Erhitzen die umgekehrte Verwandlung zu einem umgekehrt (also absteigend) gerichteten Strome Veranlassung . . . ."

Versuche von Gladstone und Tribe. Gladstone und Tribe wiesen nach, dass zwei Silberstäbe in geschmolzenes Chlorsilber gestellt, in Folge der ungleichmässigen Vertheilung der Wärme im geschmolzenen Salze eine Potentialdifferenz aufweisen, die ungefähr 0·02 Volt gleichkam. Wurde der Schmelztiegel ungleichmässig erwärmt, so bedeckte sich der im kühleren Theile stehende Stab an dem in das schmelzflüssige Salz eintauchenden Ende mit Silberkrystallen, während der andere Stab blank blieb. Es hatte demnach der durch die ungleichmässige Erwärmung der Stäbe auftretende Strom eine elektrolytische Zersetzung des Salzes bewirkt.[1])

[1]) J. H. Gladstone and A. Tribe: „Note on Thermal Electrolysis." Philosophical Magazine, 1881, Serie V, Bd. XI, p. 508.

Thermoelektrische Reactionen und Ströme zwischen Metallen in geschmolzenen Salzen. Unter diesem Titel veröffentlichte Th. Andrews eine längere Versuchsreihe,[1]) die mit der Beschreibung eines Apparates, respective Elementes beginnt, das in Fig. 6 dargestellt ist. Das Gefäss *A* ist ein grosser Schmelztiegel aus Platin, an welchen ein zum Galvanometer führender dicker Platindraht *B* angelöthet ist. Der Tiegel bildet die eine Elektrode, während die andere aus einer starken ge-

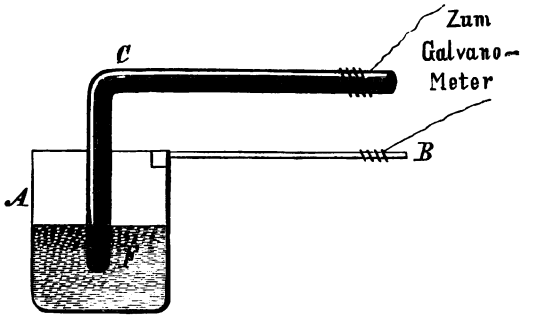


Fig. 6.

bogenen Kupferstange *C* (0·282 Zoll Durchmesser) besteht, welche in den Elektrolyten *F* eintaucht. In einigen anderen Experimenten wurde die Kupferelektrode mit einer solchen aus Zink oder Eisen vertauscht; auch wurden manchmal anstatt der Stangen Rohre aus Kupfer oder Eisen verwendet (Fig. 7). Die Wärmequelle war Leuchtgas, welches durch einen Fletscher'schen Bunsen-Brenner zugeführt wurde, der entweder mit oder ohne Gebläse benützt

[1]) „Thermo-electric Reactions and Currents between Metals in fused Salts." — Industries and Iron, 1896, vol. XX, No. 1224, p. 502. — Ferner: Zeitschrift für Elektrochemie, 1896, III. Jahrg., p. 117.

werden konnte. Der Widerstand des Galvanometers war bis 20° C. 521 Ohm.

Andrews beobachtete in seinem Elemente zwei einander entgegengesetzte Wirkungen: eine thermoelektrische, ferner die elektrochemische Reaction der geschmolzenen Salze bei bekannten hohen Temperaturen. Zwischen den Metallelektroden herrschte bei manchen Experimenten ein bedeutender Temperaturunterschied, der bis zu 850° C. betrug.

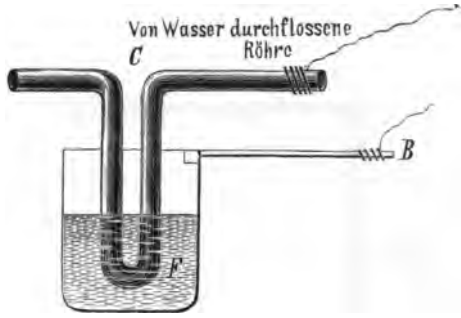


Fig. 7.

„Die in nachstehenden Tabellen ausgewiesene EMK" — berichtet Andrews weiter — „wurde aus den Abweichungen der Nadel des Galvanometers (dessen Widerstand und Constante bekannt war) sowie aus an den geschmolzenen Salzen angestellten Widerstandsmessungen berechnet. Bei den letzteren Messungen wurde die Richtung des Messstromes rapid gewechselt, um eine elektrolytische Einwirkung desselben auf das geschmolzene Salz zu vermeiden. Während der Widerstandsmessungen wurden die Salze auf derselben Temperatur erhalten, bei welcher die anderen, zur Ermittlung der EMK angestellten Messungen stattfanden.

„Die Einwirkung zweier ungleicher Salze in geschmolzenem Zustande in Berührung mit einem und demselben Metalle wurde ebenfalls beobachtet. Die verwendeten Salze waren: Pottasche, Chlorkalium, Salpeter, Kaliumchlorat, Kaliumbisulphat, Chlornatrium, die in verschiedener Weise auf Platin, Kupfer, Eisen und Zink einwirkten. Sie gehören einer typischen Classe an, die kräftig oxydirende Agentien in sich birgt.

„Die im Verlaufe der Versuche beobachteten Stromrichtungswechsel und Reactionen sind in den Tabellen *A* und *B* angegeben. In einigen der Versuche fand eine theilweise Zersetzung der Salze statt.

„Bei manchen Versuchen wurde durch angemessene Variirung der Temperatur der Metallelektroden ein Stellungswechsel zwischen Platin und Kupfer erzielt, und zwar mit den meisten der vorher genannten Salze als Elektrolyten; am leichtesten aber mit Kaliumcarbonat."

Nach eingehender Erforschung der EMK-Veränderungen bei constanter Temperatur machte sich Andrews daran, die Beziehungen veränderlicher Temperaturen zu diesen Reactionen zu studiren. Er befolgte hierbei folgenden Vorgang: Man brachte das Salz in dem bereits erwähnten Platintiegel zum Schmelzen und liess es dann abkühlen. In den Tiegel war vorher der Kupferstöpsel eines Siemens'schen Wasserpyrometers eingeführt worden, welcher nun als die Kupferelektrode des Elementes diente. Der Platintiegel wurde mit einer constanten Temperatur umgeben, der Stromkreis geschlossen und die Ablesungen am Galvanometer vorgenommen, aus welch letzteren, in Verbindung mit bereits bekannten anderen Daten, die EMK berechnet wurde. Die Durchschnittsresultate dieser Beobachtungen sind in Tabelle *B* enthalten.

„In anderen Experimenten" — erzählt Andrews weiter — „bei höheren Temperaturen (jedoch noch unterhalb des Schmelzpunktes von K_2CO_3), welche

Tabelle A.

Die wechselnde EMK von geschmolzenen Salzen.

Die Temperaturen wurden mittelst eines Siemens'schen Pyrometers gemessen.
Die Temperaturen sind die vom Experimentator angewendeten und nicht die Schmelzpunkte der Salze.

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	I. Geschmolzenes und wieder erstarrtes Kaliumcarbonat, wirkend auf Platin und eine Kupferstange bei einer Temperatur von 695° C.			II. Geschmolzenes Chlorkalium, wirkend auf Platin und Kupfer bei 811° C.		
	Elektrochemische Stellung des Platins		EMK in Volt	Elektrochemische Stellung des Platins		EMK in Volt
0	Positiv	+	0·811	Positiv	+	0·318
1		+	0·424		+	0·125
2		+	0.246	Null [1]		Null
3		+	0·367	Negativ	—	0·571
4		+	0·559		—	0·627
5		+	0·606		—	0·627
6		+	0·606		—	0·627
7		+	0·559		—	0·571
8		+	0·513		—	0·571
9		+	0.513		—	0·571
10		+	0.513		—	0·571
11		+	0·367		—	0·544
12		+	0·264		—	0·544
13		+	0·191		—	0·544
14		+	0·134		—	0·544
15		+	0·085		—	0·544
16	Negativ [1]	—	0·118		—	0·544
17		—	0·118		—	0·544
18		—	0·118		—	0·544
19		—	0·118		—	0·544
20			0·118		—	0·544
21		—	0·132		—	0·571
22		—	0·132		—	0·544
23		—	0·127		—	0·544
24		—	0·118		—	0·544
25		—	0 110		—	0·544
26		—	0·101		—	0·544
27		—	0·093		—	0·544
28		—	0·086		—	0·544
29		—	0·072		—	0·544
30		—	0·061		—	0·544

[1]) Die Umkehrung der elektrochemischen Stellung fand statt, als durch Anwendung eines starken Gebläses Schmelzung des Salzes eintrat.

[1]) Dieses Salz zeigte bei allen Versuchen einen ähnlichen Stellungswechsel, wobei Platin im Beginn immer positiv (bei 0·318 Volt) war. Hierauf trat ein Stromrichtungswechsel bei 0·94 Volt Anfangs-EMK ein.

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	III. Geschmolzener Kalisalpeter, wirkend auf Platin und Kupfer bei 630° C.		IV. Geschmolzenes Kaliumchlorat, wirkend auf Platin und Kupfer bei 392° C.	
	Elektrochemische Stellung des Platins	EMK in Volt	Elektrochemische Stellung des Platins	EMK in Volt
0	Negativ —	0·169	Negativ —	0·063
1	—	0·155	—	0·145
2	—	0·127	—	0·333
3	—	0·191	—	0·403
4	—	0·066	—	0·269
5	—	0·051	—	0·250
6	—	0·023	—	0·250
7	—	0·023	—	0·232
8	—	0·018	—	0·241
9	—	0·016	—	0·224
10	—	0·014	—	0·215
11	—	0·011	—	0·215
12	—	0·010	—	0·215
13	—	0·009	—	0·208
14	—	0·009	—	0·201
15	—	0·009	—	0·194
16	—	0·072	—	0·186
17	—	0·069	—	0·110
18	—	0·066	—	0·079
19	Positiv +	0·018	—	0·033
20	Negativ —	0·132	—	0·011
21	—	0·144	—	0·047
22	—	0·163	—	0·071
23	—	0·158	—	0·037
24	—	0·136	—	0·054
25	—	0·082	Positiv +	0·037
26	—	0·082	+	0·041
27	—	0·054	+	0·075
28	—	0·038	+	0·037
29	—	0·925	Negativ —	0·028
30	—	0·014	—	0·088
			Null	Null

Bei anderen Versuchen wurde mit diesem Salze gerade vor dem Schmelzpunkte eine EMK von 0·088 Volt (bei Platin als positive Elektrode) erzielt. Bei Schmelzung trat eine Umkehrung der Stromrichtung ein, indem Kupfer seine normale positive Stellung einnahm.

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	V. Geschmolzenes Kaliumbisulfat, wirkend auf Platin und Kupfer bei 400° C.		VI. Geschmolzenes Kaliumbisulfat, wirkend auf Platin und Zink bei 400° C.	
	Elektrochemische Stellung des Platins	EMK in Volt	Elektrochemische Stellung des Platins	EMK in Volt
0	Negativ —	0·493	Negativ —	1·386
1	—	0·450	—	1·386
2	—	0·411	—	1·386
3	—	0·363	—	1·386
4	—	0·450	—	1·386
5	—	0·518	—	1·230
6	—	0·493	—	1·230
7	—	0·493	—	1·104
8	—	0·493	—	0·930
9	—	0·518	—	0·930
10	—	0·544	—	1·007
11	—	0·626	—	1·007
12	—	0·704	—	0·801
13	—	0·704	—	0·665
14	—	0·747	—	0·574
15	—	0·704	—	0·574
16	—	0·626	—	0·518
17	—	0·592	—	0·493
18	—	0·592	—	0·493
19	—	0·592	—	0·470
20	—	0·574	—	0·470
21	—	0·574	—	0·460
22	—	0·574	—	0·460
23	—	0·559	—	0·450
24	—	0·559	—	0·429
25	—	0·559	—	0·411
26	—	0·559	—	0·411
27	—	0·559	—	0·403
28	—	0·559	—	0·395
29	—	0·559	—	0·387
30	—	0·559	—	0·378

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	VII. Geschmolzenes Kaliumchlorat, wirkend auf Platin und Zink bei 392° C.		VIII. Geschmolzenes Kaliumbisulfat, wirkend auf Kupfer und Zink bei 400° C.	
	Elektrochemische Stellung des Platins	EMK in Volt	Elektrochemische Stellung des Platins	EMK in Volt
0	Negativ —	1·228	Negativ —	0·747
1	—	0·831	—	0·626
2	—	0·638	—	0·518
3	—	0·576	—	0·450
4	—	0·638	—	0·450
5	—	0·500	—	0·450
6	—	0·278	—	0·363
7	—	0·241	—	0·300
8	—	0·232	—	0·324
9	—	0·269	—	0·311
10	—	0·288	—	0·279
11	—	0·278	—	0·250
12	—	0·346	—	0·233
13	—	0·346	—	0·233
14	—	0·378	—	0·224
15	—	0·232	—	0·209
16	—	0·135	—	0·187
17	—	0·120	—	0·174
18	—	0·092	—	0·168
19	—	0·139	—	0·162
20	—	0·214	—	0·156
21	—	0·110	—	0·156
22	—	0·088	—	0·151
23	—	0·075	—	0·151
24	—	0·067	—	0·156
25	—	0·059	—	0·156
26	—	0·054	—	0·162
27	—	0·041	—	0·174
28	—	0·067	—	0·174
29	—	0·110	—	0·162
30	—	0·185	—	0·151

Tabelle B.

Approximative Werthe der Abweichung von der normalen elektrochemischen Stellung in den Elementen Platin-Kupfer uud Platin-Eisen, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat als Elektrolyt.

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	I. Platin und Kupfer			Anmerkung
	Temperatur in Grad C.		EMK in Volt und elektrochemische Stellung des Platins	
	des Platins	des Kupfers		
5	695	435	0·444 +	Die nebenstehenden Ziffern sind die Durchschnittsresultate aus je elf Beobachtungen. — Im mit * bezeichnetem Experiment befanden sich die Metalle auf gleicher Temperatur; das Salz war in Schmelzung.
6	695	485	0·462 +	
7	695	535	0·412 +	
8	695	580	0·323 +	
9	695	619	0·301 +	
10	695	658	0·338 +	
15	845*	845	0·226 —	

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	II. Platin und Kupfer			Anmerkung
	Temperatur in Grad C.		EMK in Volt und elektrochemische Stellung des Platins	
	des Platins	der von Wasser durchflossenen Kupferröhre		
5	549	31	0·920 +	Um einen grossen Temperaturunterschied hervorzubringen, bestand bei diesen Experimenten die Kupferelektrode aus einer Röhre, durch welche Wasser geleitet wurde.
6	549	31	0·788 +	
7	549	31	0·728 +	
8	549	31	0·685 +	
9	549	31	0·621 +	
10	549	31	0·563 +	
15	879	29	0·664	

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	III. Platin und Eisen			Anmerkung
	Temperatur in Grad C.		EMK in Volt und elektrochemische Stellung des Platins	
	des Platins	des Eisens		
5	694	429	0·243 +	Die nebenstehenden Ziffern sind die Durchschnittsresultate aus je elf Beobachtungen. — Im mit * bezeichnetem Experiment befanden sich die Metalle auf gleicher Temperatur; das Salz war in Schmelzung.
6	694	480	0·166 +	
7	694	532	0·142 +	
8	694	578	0·092 +	
9	694	616	0·052 +	
10	694	655	0·023 +	
15	879*	879	0 637 —	

Zeit seit Beginn des Versuches in Minuten	IV. Platin und Eisen			Anmerkung
	Temperatur in Grad C.		EMK in Volt und elektrochemische Stellung des Platins	
	des Platins	der von Wasser durchflossenen Eisenröhre		
5	549	27	0·535 +	Die Eisenelektrode bestand aus einer Röhre, durch welche Wasser floss.
6	549	27	0·457 +	
7	549	27	0·435 +	
8	549	27	0·427 +	
9	549	27	0·390 +	
10	549	27	0·376 +	
	?	27	0·304 +	
15	879	29	0·408 +	

in vorstehenden Tabellen nicht aufgeführt sind, und wobei eine Kupferstange als Elektrode diente, konnte eine EMK von *mehr als 1 Volt* erhalten werden, wobei der Strom vom Platin nach dem Kupfer ging; durch Umschmelzen des Salzes jedoch und durch Herstellung des Temperaturgleichgewichtes zwischen den Metallen wurde ein Stromrichtungswechsel erzielt, und die Metalle nahmen ihre normale elektrochemische Stellung ein.

„Die in obigen Tabellen ausgewiesenen Werthe der EMK repräsentiren nicht den vollen Umfang der Abweichungen; zu diesen Ziffern sollte noch der Werth der EMK hinzuaddirt werden, welche im Element auftrat, als die im geschmolzenen Salze befindlichen Metalle auf gleicher Temperatur waren. Nach dieser Rechnung fand bei *Platin-Kupferstange* in $K_2 CO_3$ eine totale Abweichung von der normalen Stellung bei der verhältnissmässig hohen EMK von 1·037 Volt statt, während bei *Platin-Eisenstange* eine totale EMK von 0·88 Volt constatirt wurde. Bei Anwendung von wassergekühlten Röhren wurden ähnliche Unterschiede nachgewiesen. Die Resultate der mit abgekühlten Elektroden angestellten Experimente ergeben ferner, dass der Werthbetrag des Wechsels in der EMK in keinem directen Verhältniss zum Werthe der zwischen den Metallen beobachteten Temperaturdifferenzen stand. Es schien, als würde der Elektrolyt bei Erhöhung der Temperatur eine den thermoelektrischen Einflüssen entgegengesetzte Wirkung ausüben, um das thatsächliche elektrochemische Gleichgewicht zwischen den Metallen wieder herzustellen. Man meint, es gäbe einen Punkt, an welchem die thermischen Einflüsse den normalen elektrischen Wirkungen des geschmolzenen Salzes das Gleichgewicht halten."

„Man wird ebenfalls bemerken" — sagt Andrews weiter — (Tabelle *B*, Spalte I und III) „dass so wie sich die Temperaturen des Elektrolyts und der

Kupfer- oder Eisenelektrode erhöhten und sich also in den Elementen das Temperaturgleichgewicht herzustellen begann, die Positivität des Platins stetig, bis zu einer gewissen Grenze, abnahm. So lange das Temperaturgleichgewicht nicht besteht, ist anscheinend ein mächtiger thermischer Einfluss vorhanden, welcher die Umkehrung der EMK zwischen den Metallen bewirkt, trotzdem sich dieselben bei hohen Temperaturen in Elektrolyten aus geschmolzenen Salzen befinden. Dieser Stromrichtungswechsel dauert beispielsweise bei $K_2 C O_2$ selbst noch bei einer Temperatur von 695° C. und darüber hinaus an, wobei der Strom vom heisseren nach dem kühleren Metalle geht. Sobald aber der Schmelzpunkt des heissen, aber noch starren Salzes erreicht ist (834° C. bei $K_2 C O_3$) und somit das Temperaturgleichgewicht hergestellt ist, nehmen die Metalle wieder ihre normale elektrochemische Stellung ein."

Element Platin-Eisen-Kaliumcarbonat. Mit Benützung des vorhin beschriebenen Apparates wurden auch Versuche mit Platin und Eisen in geschmolzenem Kaliumcarbonat angestellt, wobei eine EMK von 0·637 Volt erhalten wurde. So lange bei ungefähr 879° C. im Element Temperaturgleichgewicht herrschte, blieb Eisen elektropositiv; man konnte jedoch durch Herstellung einer Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden nach Belieben einen Wechsel in der elektrochemischen Stellung der Metalle herbeiführen.

Element Platin-Platin mit zwei verschiedenen Salzen als Elektrolyten. In einem Platintiegel wurde durch Einfügung einer Zwischenwand eine Zweitheilung hergestellt; in die eine Abtheilung wurde Kaliumcarbonat, in die andere Chlornatrium gefüllt. Die Verbindung zwischen den beiden Salzen wurde durch eine Oeffnung in der Scheidewand hergestellt. In jede Abtheilung tauchte je ein Stück eines in zwei Theile geschnittenen Platindrahtes. Zur Er-

hitzung wurde ein Gebläse angewendet. Die höchst erreichbare EMK war 0·154 Volt, wobei der in das Kaliumcarbonat eintauchende Draht elektropositiv war. Zu Beginn des Experimentes zeigte sich eine gewisse Unstetigkeit der Stromrichtung, doch war nach Verlauf einer Viertelstunde vollkommene Beruhigung eingetreten. Sowie die äussere Wärmequelle entfernt wurde, und während der Wiederkrystallisation der Salze erneuerten sich die Schwankungen, bis sich die Stromrichtung gänzlich umkehrte und nunmehr der Platindraht im Chlornatrium positiv wurde. Die EMK war nun auf 0·221 Volt gestiegen. Es scheint, dass in diesem Falle es die zwischen den Salzen herrschenden Temperaturdifferenzen, sowie der Unterschied in der Abkühlung waren, welche den Wechsel in der elektrochemischen Stellung hervorbrachten.

Allgemeine Bemerkungen. Andrews schliesst seine Ausführungen mit Folgendem: „Aus den vorhergehenden Tabellen kann ersehen werden, dass die wechselnde EMK in geschmolzenen Salzen bei so hohen Temperaturen oft einen sehr grossen Werth erreichte. Im Platin-Kupfer-Chlorkalium-Element zeigte sich nach dem ersten bedeutenden Wechsel die EMK während des ganzen Versuches constant, während sie in vielen anderen Experimenten etwas weniger beständig war, obwohl die Temperatur, so weit dies praktisch möglich war, constant erhalten wurde. Einige der wahrgenommenen Veränderungen mögen bis zu einer gewissen Grenze durch die theilweise Zersetzung der Salze, die während langer Zeit auf hohen Temperaturen erhalten werden mussten, hervorgerufen worden sein."

Die Erklärung der häufig eintretenden Wechsel in der elektrochemischen Stellung der Metalle wird von Andrews in Folgendem versucht: „Es sind intensive thermoelektrische Einflüsse und Reactionen mit im Spiele. Sobald *Platin* und eine *Kupfer-*

stange durch guten metallischen Contact zu einem Thermoelement vereinigt und auf die vorhin verzeichneten hohen Temperaturen gebracht wurden, nahm Platin seine thermoelektrische Stellung als positives Metall mit einem Potential von nicht über 0·014 Volt ein; sowie aber dieselben Metalle als Elektroden in schmelzflüssiges $K_2 C O_3$ getauscht wurden, so wurde Platin viel mehr positiv, und zwar mit einer bedeutenden totalen Abweichung von seiner normalen elektrochemischen Stellung, bei einer EMK von 0·745 Volt. Wurde nur die äussere Wärmequelle plötzlich entfernt, so folgte ebenso plötzlich eine Umkehrung der Stromrichtung, indem Kupfer mit einem Potential von 0·226 Volt positiv wurde. Andererseits schiene es wieder, dass die auftretenden Veränderungen doch nicht ausschliesslich thermoelektrische Vorgänge sind, für welche Annahme die geringe EMK, welche sich bei Vereinigung der Metalle zu einem Thermoelement ergab, spräche. Freilich nahmen die Metalle ihre normale elektrochemische Stellung wieder ein, sobald das Temperaturgleichgewicht zwischen ihnen im geschmolzenen Salze wieder hergestellt war. Ihre normale elektrochemische Stellung erlitt bloss dann eine Veränderung, wenn sich das Platin auf höherer Temperatur befand als das Kupfer.

„Aus anderen Experimenten scheint wieder hervorzugehen, dass bei der verwendeten Tiegelform es bloss die Differenzen zwischen den die einzelnen Elektroden umgebenden Temperaturen waren, welche eine Umkehrung der Stromrichtung zwischen Platin und Kupfer oder zwischen Platin und Eisen bewirkten. Der direkt der Einwirkung der Flamme ausgesetzte Platintiegel war zu Beginn der Experimente viel heisser als der in den Tiegel eingeführte Kupfer- oder Eisenstab, und so lange diese Thermaldifferenz aufrechterhalten wurde (und man konnte es nach Belieben), blieb das Platin

positiv. Sowie die Flamme entfernt wurde, begann sich der Platintiegel rasch abzukühlen, und die in den Elektrolyt tauchende nunmehr heissere Elektrode nahm ihre normale positive Stellung ein. Es scheint, dass eine grosse Temperaturdifferenz zwischen den Metallen bis zu einer gewissen Grenze allein genügend ist, die normalen Reactionen dieser Salze gänzlich zu verändern. Bei anderen Versuchen, in welchen zwischen zwei in schmelzflüssiges Salz eintauchenden Platindrähten Temperaturdifferenzen hergestellt wurden, erwies sich der heissere Draht immer als positiv . . ."[1])

Reed's thermotropisches Element. Gelegentlich der Besprechung des Jacques'schen Elementes berichtet Reed über eine von ihm erfundene, ganz neue Methode zur Umwandlung von Wärme in elektrische Energie.[2]) Es heisst darin: „Das neue

---

[1]) Zum Schlusse bezieht sich Andrews noch auf folgende Abhandlungen: Dr. Gargill G. Knot: On the electric influence of occluded hydrogen on metals of the platinum group. Proceedings Royal Society, No. 114, 1883. Ferner: Abhandlung von J. A. Kendall, vorgelesen in der Royal Society, London am 17. Januar 1884. — Andrews zog auch die wahrscheinliche corrosive Wirkung der Salze auf Platin in Betracht und verweist hierbei auf Dr. W. Allen Miller's Inorganic Chemistry, p. 827, sowie auf die Untersuchungen Dittmar's in den Chemical News, 1884.

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" bemerkt zu den obigen Ausführungen: „Im Ganzen sind ja die angegebenen Versuchsresultate weit entfernt davon, ein abschliessendes Urtheil über den gewiss interessanten Gegenstand zu gestatten; aber sie weisen doch wieder auf die besonders bei Arbeiten mit dem elektrischen Schmelzofen schon häufig beobachtete Thatsache hin, dass die Chemie bei hohen Temperaturen wesentlich von der Chemie bei unseren durchschnittlichen Tagestemperaturen abweicht und zu ihrer vollständigen Aufklärung noch eines sehr eingehenden Studiums bedarf. Gerade diejenigen, welche das Problem der Nutzbarmachung der Energie unserer Brennstoffe für die directe Elektricitätserzeugung mit Hilfe schmelzflüssiger Elektrolyte anstreben, werden noch manches Räthsel zu rathen haben."

[2]) Reed: „The thermotropic battery and a new method of developing electrical energy." — Electrical World, 1896, vol. XXVIII, p. 159.

Verfahren, Wärme in elektrische Energie umzuwandeln, ist ausserordentlich einfach, und benöthigt zu seiner Vorführung ein Drahtstück, ein Galvanometer und einen Bunsen-Brenner. Ein Kupferdraht von ungefähr 2 Fuss Länge und $^1/_8$ Zoll im Durchmesser ist für das Experiment ganz geeignet (siehe Fig. 8).

Man biegt den Draht rund und verbindet seine Enden mit den Klemmen eines Galvanometers *G*. Zwei mit Schrauben versehene Holzklötzchen *W* bilden eine Klemme zum Festhalten der Drahtenden. Ist der Draht festgeklemmt, schneidet man ihn in der Mitte, bei *C*, auseinander und feilt die Schnittstellen glatt, damit ihre Berührungsflächen gut aneinander passen. Hierauf werden die Drahtstücke voneinander getrennt und bei Luftzutritt auf Rothgluthitze gebracht, so dass sich auf ihnen eine dünne Schicht von Kupferoxyd bildet. Dann werden sie wieder zusammengebracht, so dass sich die Schnittflächen enge berühren; hierauf erhitzt man das eine Drahtstück möglichst nahe zur Berührungsfläche, bei *B*, während das andere kühl erhalten wird. Im Stromkreise tritt nun ein starker Strom auf, der seine Richtung wechselt, sobald der Brenner von *B* nach *A* gebracht wird."

„Die dünne Kupferoxydschicht" — sagt Reed weiter — „kann durch irgend einen Ueberzug aus einem leitenden Salze, welches von der Flamme nicht zersetzt wird, substituirt werden. Geschmolzene Aetzalkalien sind für diesen Zweck besonders geeignet. Bei der in Fig. 8 dargestellten Anordnung kann bei Verwendung von Kupferdrähten eine EMK von 0·2 bis 0·4 Volt erreicht werden. Drähte aus Messing, Eisen und anderen Metallen geben ähnliche Resultate. Die mit Kupferdrähten erzielte EMK ist wenigstens hundertmal (?) grösser als diejenige, welche durch irgendwelchen thermoelektrischen Contact der eben ge-

nannten Metalle errichtet werden könnte.[1]) Wenn Kupferdrähte oder -Platten in Anwendung kommen, verhält sich das heisse Drahtstück wie die Zinkelektrode, und das kalte wie die Kupferelektrode in einem Daniell'schen Element. Bei Verwendung von *Eisen*drähten wirkt der heisse Draht wie die Kupferelektrode, der kalte wie die Zinkelektrode des Daniell'schen Elementes. Es ist nicht uner-

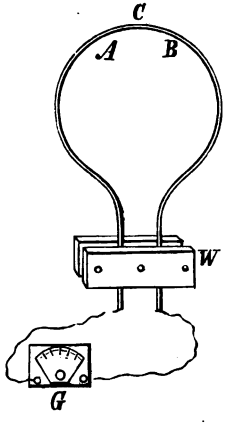


Fig. 8.

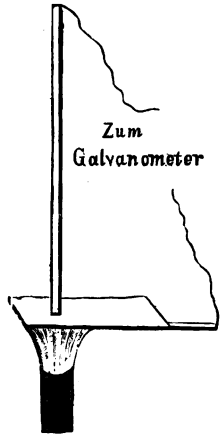


Fig. 9.

lässlich, dass die beiden Drahtstücke aus demselben Metalle seien, ja man kann sogar ein Metall- und ein Kohlenstück zu einem Element vereinigen."

„Die besten Resultate" — fährt Reed fort — „werden anscheinend mit den besten Elektricitätsleitern erzielt, und es mag als erwiesen gelten,

[1]) Edm. Becquerel hat im Jahre 1866 Versuche mit einem Thermoelemente Schwefelkupfer-Neusilber angestellt, dessen EMK bei 800° C. 0·3806 Volt, bei 1000° C. 0·4219 Volt betrug, wenn man die EMK eines als Vergleich dienenden galvanischen Elementes Kupfer-Kupfersulfat, amalgamirtes Zink-Zinksulfat mit 1 Volt annimmt.

dass die Entwickelung des elektrischen Stromes in diesem Apparate auf die Wärmeströmung zurückzuführen ist, welche zwischen den Berührungsflächen der Drahtenden und der zwischen beiden befindlichen Metalloxydschicht stattfindet. Um diesen Vorgang vom „thermoelektrischen" zu unterscheiden, soll er *„thermotropisch"* genannt werden."

Fig. 9 zeigt eine andere Anordnung. Der Apparat besteht hier aus einem horizontalen Kupferblechstreifen, welcher durch einen Bunsen-Brenner auf Rothgluthitze gebracht wird. Ein Stück dicken Kupferdrahtes wird an die obere Fläche des Streifens angedrückt, der ebenso wie der Kupferdraht mit den Klemmen eines Galvanometers verbunden ist.

„Die Entwickelung eines elektrischen Stromes" — sagt Reed weiter — „hervorgerufen durch Wärmeströmung von einem Leiter zum anderen, welche durch einen zwischen beiden befindlichen Elektrolyten hindurch stattfindet, ist ein Vorgang, der eher einem galvanischen als einem thermoelektrischen ähnelt. Der Nutzeffect dieses Verfahrens ist zweifelsohne durch das zweite Hauptgesetz der Elektrodynamik begrenzt, doch gelten für dasselbe nicht die anderen Begrenzungen des thermoelektrischen Verfahrens. Es weist den Vortheil einer höheren EMK, sowie jenen auf, dass seine Wirkung durch das grosse Wärmeleitungsvermögen der angewendeten Metalle eher gefördert als beeinträchtigt wird.

„Die verhältnissmässig hohe EMK, sowie die Entwickelung einer Potentialdifferenz zwischen zwei Berührungsflächen aus ein und demselben Metalle [1]) zeigt, dass wir in diesem Falle von einer thermoelektrischen Wirkung im üblichen Sinne

[1]) Die Stücke berühren sich doch nicht, wenn eine Oxydschicht zwischen ihnen liegt? Anmerkung der Zeitschrift für Elektrochemie.

nicht sprechen können. Der Stromrichtungswechsel, die zwischen zwei aus gleichem Metall bestehenden Stücken auftretende Potentialdifferenz, sowie die mit Kupfer und Eisen erzielten entgegengesetzten Effecte würden wieder beweisen, dass hier keine chemischen Wirkungen im Spiele sind." „Es bliebe daher" — folgert Reed weiter — „noch die einzige Erklärung übrig, dass die Energieumwandlung von dem Durchgange der Wärme durch die „thermotropische" Verbindung herrühre."

„Es ist" — sagt Reed weiter — „eine allgemeine Annahme, dass chemische Verbindungen sich nur dann als Stromleiter zeigen, wenn sie als Elektrolyte angewendet werden. Man musste daher bei dem beschriebenen Apparate voraussetzen, dass der Strom auf das eine Kupferdrahtstück eine oxydirende, auf die Oxydschicht aber eine reducirende Wirkung ausüben werde; d. h., dass an einer Berührungsfläche Oxydation, auf der anderen Reduction in gleichem Betrage stattfinden werde. Der Betrag dieser Oxydation und Reduction macht das elektrochemische Aequivalent des Stromes aus. Diese chemische Veränderung giebt aber weder Energie ab, noch erzeugt sie einen elektrischen Strom — sie ist aber das Resultat des Durchganges eines elektrischen Stromes durch das Elektrolyt. Bei dem vorbeschriebenen Experiment mit Kupferdrahtstücken lässt sich diese elektrolytische Wirkung deutlich nachweisen . . . ."

Bemerkungen zu Reed's Ausführungen. Vor allem wollen wir ein altes Experiment A. C. Becquerel's in Erinnerung bringen, das aus Folgendem besteht: Man bringt die beiden Enden eines Platindrahtes in Verbindung mit einem Galvanometer, schneidet den Draht entzwei, wickelt die Schnittenden in Spiralen auf, erwärmt Spirale *A*, legt sie auf die auf ambianter Temperatur gebliebene Spirale *B*, und erhält so einen Strom, der die Richtung von der warmen nach der kalten

Spirale hat. Will man das Experiment Becquerel's wiederholen, so ist es nicht nothwendig, die Schnittenden in Spiralen aufzuwickeln, sondern man legt ganz einfach beide Schnittenden übereinander, erhitzt den einen Draht *nahe zur Berührungsstelle* und erhält so einen constanten Strom.

Schon damals, als Becquerel seine Experimente anstellte, war es bekannt, dass die thermoelektrischen Ströme, welche in einem aus einem einzigen Metalldraht bestehenden Schliessungskreise auftreten, in einem gewissen Maasse von der Oxydation des Drahtes abhängen. Magnus und Franz haben Anfangs der Fünfzigerjahre zu wiederholtenmalen auf den Einfluss der Oxydation der Contactflächen eines thermoelektrischen Elementes auf dessen EMK und Stromrichtung hingewiesen.[1]) Gaugain hat nun im Jahre 1858 sehr eingehende Untersuchungen[2]) über den „Einfluss der Oxyde und anderer in dünnen Schichten niedergeschlagenen Substanzen auf die Contactfläche" angestellt, in welchen er nachwies, dass die Oxydschicht, welche zwischen der Berührungsstelle auf ungleicher Temperatur befindlicher zweier Drähte liege, gewissermaassen die Richtung des auftretenden Stromes bestimme, welcher vom heissen Drahtstück zum kalten oder umgekehrt geht.

Für ein Element *Kupfer-Kupferoxyd-Kupfer* fand Gaugain, dass der Strom vom kalten Drahtstück nach dem heissen gehe, sobald die beiden Drähte sich gut metallisch berühren; sowie aber eine dünne Oxydschicht zwischen beiden liegt, geht der Strom vom heissen Stück nach dem kalten. Gaugain hat durch Experimente nachgewiesen, dass es ausschliesslich das zwischen den Contact-

[1]) Annalen der Physik und Chemie, 1851. Bd. LXXXIII, p. 469. Selbe Annalen 1852, Bd. LXXXV, p. 388.

[2]) Gaugain: „Mémoire sur les courants thermo-électriques". Annales de Chimie et de Physique, 1862, 3. série, tome LXV, p. 91.

flächen befindliche Oxyd ist, welches die Umkehrung der Stromrichtung bewirkt. — Es lässt sich schliesslich vermuthen, dass durch Interposition einer Oxydschicht zwischen zwei Kupferdrähten ein thermoelektrisches Element Kupferoxyd-Kupfer gebildet werde. Die Thatsache, dass zur Erzielung eines guten Effectes im Reed'schen Experimente die Drahtstücke, *nahe zum Contact*, d. h. nahe zur Stelle, wo sich die Oxydschicht befindet, erhitzt werden müssen, beweist, dass wir es mit einem thermoelektrischen Elemente Oxyd-Metall zu thun haben.

Reed behauptet, dass sich in seinem Experimente mit zwei Kupferstücken eine elektrolytische Wirkung zwischen beiden nachweisen lasse. Wenn dem wirklich so ist, so kommen wir auf die von E. Becquerel zu wiederholtenmalen nachgewiesene Thatsache zurück, dass in einem thermoelektrischen Elemente, das aus einem Oxyd und einem Metall gebildet ist, das Oxyd leicht durch den im Elemente selbst auftretenden Strom zersetzt werden könne und das Element dann Spuren elektrochemischer Zersetzung aufweise.

Was schliesslich die von Reed beobachtete EMK anbelangt, deren Höhe er aus der elektrolytischen Wirkung seines Elementes zu erklären sucht, mag bemerkt werden, dass schon Gaugain auf die hohe EMK eines Elementes Kupfer-Kupferoxyd-Kupfer hingewiesen hat und dieselbe 153mal grösser als diejenige einer aus 10 Elementen bestehenden Wismuth-Kupfer-Säule gefunden hat.

IV.

Element Sauerstoff-Kohle.

Abhandlung von Dr. Ostwald. Wir gelangen nun zu einem Elemente, in welchem auf die ein-

fachste Weise und mit den einfachsten Mitteln die Umwandlung der Kohlenenergie in elektrische bewirkt werden soll. Wie ein solches Element beschaffen sein müsse, hat vor ungefähr zwei Jahren Professor Dr. Ostwald in einem Vortrage über die „Wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und technische der Zukunft"[1]) angedeutet, und seine Anregung ist insofern auf fruchtbaren Boden gefallen, da ein bekannter und ernst denkender Elektrochemiker es versuchte, das gegebene Problem zu lösen. Man kann heute noch nicht mit Bestimmtheit sagen, ob die von ihm versuchte Lösung uns das erstrebte Ziel auch thatsächlich näher gerückt habe, sie hat aber jedenfalls zu einem so fruchtbaren Ideenaustausch Anlass gegeben, dass das Thema nicht so rasch von der Tagesordnung verschwinden, sondern sich im Gegentheile auf derselben andauernd behaupten dürfte.

Die Frage, ob man dem von Ostwald gesteckten Ziele näher gekommen sei, ist keineswegs abgeschlossen wie Viele meinen; sie dürfte im Gegentheile sehr bald wieder auf Grund neuer Facten, zu weitläufiger Erörterung kommen. Es hat uns daher nothwendig geschienen, alles, was auf das in Rede stehende Element Bezug hat, sei es nun Wohlmeinung oder herbe Kritik, zusammenzutragen, damit der Leser sich selbst aus den vorliegenden Documenten ein Urtheil darüber bilden könne, was in diesem unentschiedenen Streite zu Gunsten oder zu Lasten der versuchten Lösung zu schreiben ist. Wir beginnen unsere Sammlung mit einem Auszuge aus dem Ostwald'schen Vortrage, der zugleich als Einleitung dienen mag.

Unvollkommenheit der Dampfmaschine als Energiequelle. „Man vergegenwärtige sich" — sagt Professor Ostwald — „was für ein unvoll-

[1]) Vortrag, gehalten in der zweiten Jahresversammlung der Elektrotechniker Deutschlands, in Leipzig am 7., 9. Juni 1894.

kommenes Ding noch in unserer Zeit der hochstehenden Technik die wesentlichste Energiequelle ist, deren wir uns bedienen, nämlich: die Dampfmaschine. Von der Energie der verbrennenden Kohle erhalten wir in Gestalt mechanischer Arbeit im allerbesten Falle nicht mehr als 10%.

„Nun wissen wir ja freilich, dass die Wärme nicht vollständig in mechanische Energie verwandelbar ist, aber wir können den Bruchtheil berechnen, den wir aus einer gegebenen Wärmemenge von gegebener Temperatur erhalten können, wenn wir sie auf eine andere gleichfalls bestimmte Temperatur absinken lassen und auch mit Rücksicht auf diesen Umstand finden wir noch immer, dass wir nur etwa ein Siebentel der umwandelbaren Energie ausnützen.

„An der Dampfmaschine als technischen Apparat liegt die Ursache dieses kläglichen Resultates nicht; sie liegt vielmehr darin, dass von der hohen Temperatur des Brennmaterials, die wir niedrig auf 1000 schätzen können, nur der allerkleinste Theil ausgenützt wird, nämlich der zwischen der Temperatur des Kessels und der des Condensators. Der ganze riesige Temperaturunterschied zwischen dem Heizraum und dem Kessel geht völlig verloren; eine Verbesserung der thermodynamischen Maschinen ist nur auf dem einen Wege möglich, dass man bei höheren Anfangstemperaturen arbeitet."

Das Volta-Element als Energie-Umformer.

„Aber" — fährt Dr. Ostwald fort — „thermodynamische Maschinen sind nicht die einzigen, die es giebt, und Temperaturen von 1000°, deren technische Handhabung allerdings keine einfache Sache ist, sind nicht unumgänglich. Das Maximum der Energie die man aus irgend einer Umwandlung gewinnen kann, ist theoretisch ganz unabhängig von dem Wege, auf welchem die Umwandlung erfolgt. *Können wir demnach die chemische Energie des Brennmaterials auf irgend eine andere Weise,*

bei der Wärme nicht in Frage kommt, in mechanische Arbeit verwandeln, so sind wir an die unbequem hohen Temperaturen nicht gebunden und können den ganzen Betrag gewinnen, ohne jene Unbequemlichkeiten in den Kauf nehmen zu müssen.

„Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert, und zwar in einem Betrage, der einigermaassen im Verhältniss zu dem theoretischen Werthe steht, dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muss. Man denke sich nur, wie bei der unvergleichlich bequemen und biegsamen Vertheilung, welche die elektrische Energie gestattet, sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! Kein Rauch, kein Russ, kein Dampfkessel, keine Dampfmaschine, ja kein Feuer mehr, denn Feuer wird man nur noch für die wenigen Processe brauchen, die man auf elektrischem Wege nicht bewältigen kann, und deren werden täglich weniger werden."

Nur die indirekten chemischen Vorgänge sind elektrisch brauchbar. „Die Energie des galvanischen Elementes" — sagt Dr. Ostwald weiter — „entsteht aus der chemischen Energie, das ist unzweifelhaft. Aber es geht keineswegs alle chemische Energie in elektrische über; welches sind nun die Bedingungen, unter welchen dieser Uebergang so vollständig wie möglich ist? Die Antwort ist, dass nur die indirekten chemischen Vorgänge elektrisch brauchbar sind . . . ." Diese Thatsache veranschaulichte Professor Ostwald der zweiten Jahresversammlung des Verbandes der Elektrotechniker Deutschlands durch folgendes Experiment:

Er benützte zwei durch einen gefüllten Heber verbundene Gläser mit Lösungen von Kaliumsulfat; in das eine Glas stellte er einen Stab von Zink, in das andere einen von Platin. Verband er nun beide Metalle durch einen Galvanometer, so

erfolgte nur ein ganz kurz dauernder Strom und die Galvanometernadel gelangte alsbald wieder zur Ruhe. Man weiss, dass dies von der Polarisation herrührt und dass man einen dauernden Strom erhalten kann, wenn man statt der neutralen Flüssigkeit eine Säure anwendet. Wenn nun die Frage gestellt würde: Hier ist etwas Schwefelsäure, in welches von den Gläsern soll sie gegossen werden, um einen Strom zu erhalten? so wäre man versucht, darauf ohne Zögern zu antworten: Natürlich zum Zink, denn das Zink muss sich ja auflösen! Nun verhält sich die Sache aber anders. Der Vortragende goss Säure zum Zink: keine Wirkung! Sodann goss er die Säure zum Platin und die Nadel des Galvanometers schlug kräftig aus.

„Wir kommen also" — sagt Professor Dr. Ostwald weiter — „zu dem absurd erscheinenden Resultat, dass wir die Säure dahin giessen müssen, wo der Stoff, auf den sie wirken soll, eben nicht ist. Denken wir etwas tiefer über das Wesen der Vorgänge nach, so begreifen wir allerdings bald, dass sie nicht anders verlaufen können. Wenn das Zink sich auflösen soll, so muss es Ionen bilden, und nimmt dazu eine entsprechende Menge positiver Elektricität auf. Damit dies möglich ist, muss eine gleiche Menge positiver Elektricität die Lösung verlassen, indem eine äquivalente Menge Wasserstoff den Ionenzustand aufgiebt und sich in gewöhnliches Wasserstoffgas verwandelt. Diese Abgabe der positiven Elektricität aus der Flüssigkeit kann nicht an der Stelle erfolgen, wo das Zink sich auflöst, denn dort findet ja die entgegengesetzte Elektricitätsbewegung statt. Es ist also nur möglich, dass der Wasserstoff an der Kathode entweicht, wie es auch thatsächlich der Fall ist.

„Aus dieser Darlegung ersieht man, wie falsch der Weg war, den Jablochkoff einschlug, um die elektrische Energie unmittelbar aus der Kohle zu gewinnen. Er brachte die Kohle in schmelzenden

Salpeter, der den Sauerstoff liefern sollte, und erhielt bei dem heftigen Verbrennungsprocess, der nun eintrat, allerdings einen Strom, aber einen so schwachen, dass an seine Verwendung nicht zu denken war. Wir sehen jetzt den Grund des Misserfolges: der Salpeter gehört nicht an die oxydirbare Elektrode, sondern an eine, die durch den Sauerstoff nicht angegriffen wird. Wir giessen im Bunsen'schen Element die Salpetersäure doch auch nicht an den oxydirbaren Stoff, das Zink, sondern an die unter diesen Umständen nicht oxydirbare Kohle."

Das zukünftige Kohlenelement. Die Gestaltung desselben hat Prof. Dr. Ostwald in folgenden Sätzen niedergelegt: „Unser zukünftiges Kohlenelement wird das Oxydationsmittel an der Stelle, wo die zu verbrennende Kohle nicht ist, enthalten müssen, und zwar muss es entweder der Sauerstoff der Luft selbst sein, oder ein in beliebiger Menge aus diesem zu erhaltendes Oxydationsmittel.

„Ein solches Element würde genau denselben chemischen Process zeigen wie ein gewöhnlicher Ofen: auf der einen Seite würde Kohle eingeschüttet werden, auf der anderen Seite müsste Sauerstoff zugeführt werden, und Kohlensäure würde als Product der Wechselwirkung entweichen. Nur muss noch ein passender Elektrolyt eingeschaltet werden, der den elektrischen Vorgang vermittelt. Dieser Elektrolyt würde nur als Zwischensubstanz wirken und keinen Verbrauch erfahren . . . ."

Gaskette Sauerstoff (Luft)—Kohlenoxyd (Generatorgas) mit Kupferchlorür als Elektrolyt. Der Erste, welcher es versuchte, auf dem von Dr. Ostwald vorgezeichneten Wege zu einer Lösung des Problems zu gelangen, war Dr. W. Borchers.[1]) Er versuchte: „die Grundlagen für die

[1]) Borchers: „Ueber die Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohlen in Form von Elektricität." — Chemische Industrie, 1894, XVII. Jahrg., Nr. 22, p. 502.

Construction eines praktisch brauchbaren galvanischen Elementes festzustellen, in welchen sich zunächst die gasförmigen, und wenn möglich auch die festen Brennstoffe, unter Vermittlung eines stets sich wiederherstellenden Elektrolyten, auf kaltem Wege durch Luftsauerstoff so oxydiren liessen, dass ein möglichst grosser Theil der frei werdenden Energie in Form von Elektricität nutzbar wurde".

„Dem Gasanalytiker" — sagt Borchers weiter — „ist die Thatsache geläufig, dass bei der Berührung von Kohlenoxyd mit Kupferchlorürlösungen eine Verbindung der Formel $Cu_2 \cdot CO \cdot Cl_2$ entsteht, und dass solche die Neigung zeigt, mit Wasser in folgender Weise zu zerfallen:

$$Cu_2\, CO\, Cl_2 + H_2\, O = Cu_2 + 2\, H\, Cl + CO_2$$

„Auf der anderen Seite ist Sauerstoff bestrebt, das Chlorür zu oxydiren:

$$Cu_2\, Cl_2 + 2\, H\, Cl + O = 2\, Cu\, Cl_2 + H_2\, O$$

„Für denjenigen nun, welcher sich gleichzeitig mit elektrochemischen Studien beschäftigt, lag daher kaum etwas näher, als die Construction einer Gaskette aus Sauerstoff (Luft) und Kohlenoxyd (Generatorgas) unter Vermittlung von Kupferchlorürlösungen als Elektrolyten. Denn es ist klar, dass nach Aufnahme des Kohlenoxyds auf der einen Seite und des Sauerstoffes auf der anderen, zwischen dem durch Kohlenoxyd in Abscheidung begriffenen Kupfer und dem durch Luftsauerstoff in Bildung begriffenen Kupferchlorid das Bestreben der Rückbildung von Kupferchlorür hervortreten wird:

$$Cu\, Cl_2 + Cu = Cu_2\, Cl_2$$

„Der Elektrolyt, *Kupferchlorür, bleibt also praktisch unverändert, während sich als Endresultat aller dieser Reactionen die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure ergiebt,* und es war von vornherein

zu erwarten, dass die bei diesen Vorgängen überschüssige Energie zum Theile wenigstens als Elektricität frei werden würde."

„Diese Voraussetzungen" — sagt Borchers — „wurden durch die Versuche voll bestätigt. Es ergab sich dabei ein weiteres beachtenswerthes Resultat, nämlich die Möglichkeit, *durch denselben Elektrolyten auch Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff* auf kaltem Wege unter Elektricitätsentwickelung zu oxydiren."

Bei Beginn seiner Versuche stellte sich Borchers zunächst aus vorhandenen Glasgefässen, Thonzellen u. dgl. zweitheilige Elemente zusammen, welche mit ammoniakalischer oder saurer Kupferchlorürlösung gefüllt und mit Kohlepolen versehen wurden. „Leitete man nun in die eine Abtheilung Luft, in die andere Kohlenoxyd, so entstand bei Verbindung der Kohlepole ein schwacher Strom. Durch Einbringen von Coaksstückchen in die Zellen, also durch Vergrösserung der Berührungsflächen zwischen Gas und Flüssigkeit, liess sich die Stromstärke etwas erhöhen. Diese ersten Versuchsresultate waren, wenn auch nicht gerade ermuthigend, so doch den Erwartungen des Experimentators nicht annähernd entsprechend."

„Naturgemäss hätte ich" — sagt Dr. Borchers nun — „jetzt zu Elektroden aus Metallen der Platingruppe greifen müssen, aber mein Ziel war ein für die Praxis brauchbarer Apparat, und ein solcher soll nicht nur widerstandsfähig, sondern auch billig sein. Die letztere Eigenschaft besitzen die Platinmetalle leider nicht."

Dagegen kam Dr. Borchers die Thatsache zu Hilfe, „dass *schon Kohlenoxyd im Stande ist, aus Kupferchlorürlösungen Kupfer abzuscheiden*" und damit schien die Möglichkeit gegeben, wenigstens den Pol, an welchem das Kohlenoxyd in Lösung gehen soll, also die Anode, aus Kupfer zu construiren. „Liess sich dann" — so dachte Borchers —

„die Gasaufnahme in der Luftzelle gegenüber derjenigen in der Kohlenoxydzelle des Elementes so regeln, dass der aufgenommene Sauerstoff nur zur Oxydation der Kohlenoxyde ausreichte, so war eine Lösung von Kupfer ausgeschlossen: *die Flüssigkeitsbehälter des Elementes konnten also aus Kupfer gebaut werden und gleichzeitig die Stromleitung vermitteln.*"

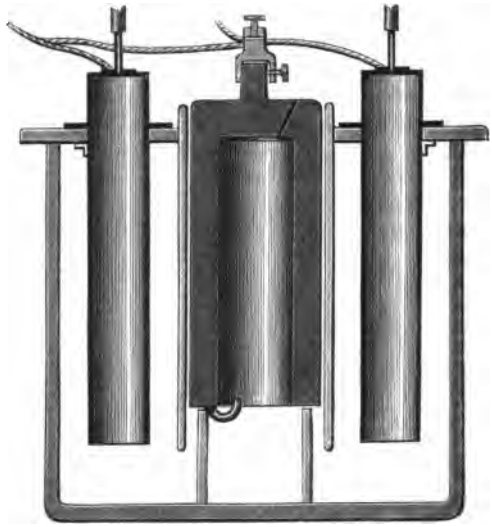


Fig. 10.

Um dies festzustellen, benützte Borchers folgenden Apparat (Fig. 10): Ein Glasgefäss wurde durch zwei Glasplatten, welche nicht ganz auf den Boden reichten, in drei Zellen geschieden. In die beiden äusseren Abtheilungen wurden Kupferrohre zum Einleiten des Kohlenoxyds eingehängt; in die mittlere Abtheilung tauchte eine Kohlenglocke ein, welcher Luft zugeleitet wurde. Als Elektrolyten dienten Kupferchlorürlösungen. Die Kupferrohre

waren gewogen. Die Kohlenoxydzellen waren vor Luftzutritt durch Deckel geschützt. Das anfangs benützte Kohlenoxyd wurde der Bequemlichkeit wegen später durch Leuchtgas ersetzt, das ja mindestens 5% des ersteren enthält. „Eine Gewichtsabnahme der Kupferrohre liess sich nie feststellen; im Gegentheile, da ein kleines Wasserstrahl-Luftgebläse zeitweilig unregelmässig arbeitete, hatte sich einmal bei Benützung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung sogar eine geringe Menge Kupfer auf den Rohren abgeschieden."

„Saure Kupferchlorürlösungen" — berichtet Borchers weiter — „gaben bessere Resultate als alkalische. Tabelle 1 enthält Messungsresultate bei Anwendung von stark durch Kohlensäure verunreinigtem Kohlenoxyd, saurer Kupferchlorürlösung und Luft:

Aeusserer Widerstand in Ohm	Spannung in Volt	Stromstärke in Ampère
0·1	0·05	0·5
1	0·20	0·20
2	0·23	0·13
3	0·25	0·10
4	—	0·075
5	0·275	0·060
7	—	0·050
10	0·300	0·040
15	—	0·028
20	0·400	0·020
25	—	0·015
30	—	0·012
40	—	0·010
50	0·400	0·008."

Borchers suchte nun die Verhältnisse für eine günstige Kohlenoxydabsorption dadurch zu verbessern, dass er die äusseren Zellen mit Kupferspänen und Blechschnitzeln füllte. Unter Benützung eines dem Steinkohlengeneratorgase ähn-

lichen Gemisches erhielt er schliesslich bei geringem äusseren Widerstande (Kurzschluss, bei eingeschaltetem Messwiderstande) Ströme bis zu 0·64 Ampère, während bei Vergrösserung des äusseren Widerstandes die Spannung schliesslich mit einem Maximum von 0·56 Volt constant blieb.

Nutzeffect des Borcher'schen Elementes. Den Messresultaten folgen nun die Ausführungen Borcher's über den Nutzeffect des vorhin beschriebenen Elementes.[1]) Er sagt: „Das Resultat ist allerdings noch nicht als ein günstiges zu bezeichnen, denn der in dem Elemente nach Abzug aller sich compensirenden Zwischenreactionen verbleibende Vorgang $CO + O = CO_2$ allein sollte uns theoretisch Spannungen bis 1·47 Volt liefern können. Wir würden also, wenn wir die in der Tabelle enthaltenen, auf Kohlenoxyd bezüglichen Zahlen schon als Grundlage für eine Nutzeffectberechnung benützen wollen, in der Lage sein, *mindestens 27% der Energie dieses Brennstoffes in Elektricität überzuführen.*

„Bei Benützung eines Gases, unter dessen brennbaren Bestandtheilen ausser Kohlenoxyd auch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, scheint die Wirkung eine noch günstigere zu sein. Je nachdem man den mindest- oder höchstwerthigen dieser Brennstoffe der Rechnung zu Grunde legt, würde die Elektricitätsausbeute zwischen 38 und 26% der vorhandenen Energie liegen. Wenn wir also in einem verhältnissmässig *unvollkommenen Apparate $^1/_4$ bis $^1/_3$ der chemischen Energie von Brennstoffen in Elektricität umsetzen können,* so dürfte dieser Erfolg doch wohl zu weiteren Versuchen ermuthigen . . . ."

Elektricität aus Steinkohle. Die natürlichen Kohlen sind Verbindungen, welche den Kohlen-

[1]) Vortrag, gehalten auf der ersten Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Berlin, 6. October 1894. Elektrochemische Zeitschrift, 1894, Heft 47, p. 639.

wasserstoffen sehr nahe kommen. Es ist bekannt, dass Kupferchlorürlösungen auch Kohlenwasserstoffe lösen. Weshalb also erst Kohlenoxyd erzeugen? dachte sich Dr. Borchers. Er ersetzte das Kohlenoxyd in dem vorher beschriebenen Apparate durch Steinkohlenpulver und „der Erfolg in Bezug auf Stromstärke und Spannung blieb nicht weit hinter dem vorigen zurück. Auch jetzt erlitten die Kupferpole keine merklichen Gewichtsverluste".

Die Durchschnittsresultate mehrerer Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Aeusserer Widerstand in Ohm	Spannung in Volt	Stromstärke in Ampère
0·1	0·040	0·4
1	0·170	0·2
2	0·200	0·1
3	0·225	0·08
5	0·250	0·05
10	0·270	0·04
20	0·300	0·02
50	0·300	0·01

„Wenn wir" — führt Borchers weiter aus — „von den Substanzen der Kohle nur den Kohlenstoff berücksichtigen, so sollte uns derselbe bei seiner Oxydation zu Kohlendioxyd eine Stromspannung von etwa 2 Volt liefern: 0·3 Volt wären also nur 15% der Gesammtenergie. Dazu kommt, dass selbst bei Aufrechterhaltung einer lebhaften Flüssigkeitsbewegung bald eine Stromschwächung eintritt, wie sie bei Benützung von Kohlenoxyd, beziehungsweise Leuchtgas nicht beobachtet wurde. Schliesslich ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass die allmähliche Verunreinigung der Lösungen, selbst wenn die vollständige Oxydation der Kohlen als erwiesen zu betrachten wäre, einen Strich durch die Rechnung machen würde.

„Eine Vergasung der Kohlen mit darauffolgender Oxydation der unvollständigen Verbrennungs- und

Destillationsproducte in Gaselementen scheint vorläufig doch der einzig Erfolg versprechende Weg zum Ziele."

Constructionsvorschläge für das zukünftige galvanische Brennstoffelement. Wie das zukünftige

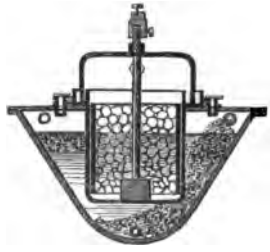


Fig. 11.

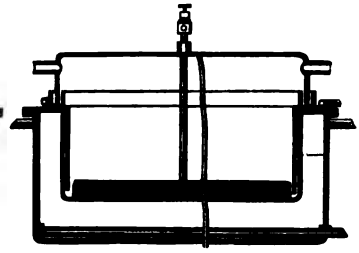


Fig. 12.

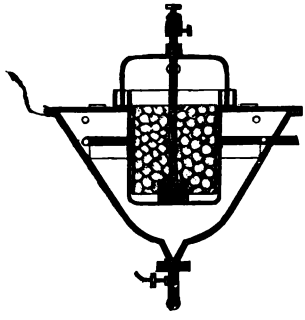


Fig. 13.

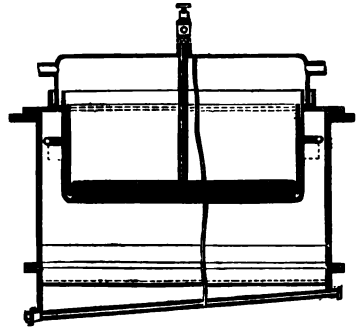


Fig. 14.

galvanische Brennstoffelement aussehen müsse, dafür machte Dr. Borchers seinerzeit folgenden Vorschlag:

„Von den obenstehenden Skizzen stellen die Fig. 11 und 12 einen für gasförmige, Fig. 13 und 14 einen für feste pulverige Brennstoffe bestimmten Apparat dar. Beide Apparate sollen aus Kupfer mit Einsätzen aus Steinzeug oder porösem

Materiale hergestellt werden. Die kupfernen Flüssigkeitsbehälter nehmen den Elektrolyten und Steinzeugeinsätze auf, so dass dadurch zweizellige Elemente entstehen. Der Einsatz dient als Kathodenraum; wenn aus Steinzeug, besteht er aus drei Theilen: dem eigentlichen Behälter (ein schmaler langer Trog), einem oben und unten offenen Einsatze und dem mit zwei Rohrstutzen versehenen Deckel. In den Seitenwandungen des Behälters und des Einsatzes befinden sich Lochungen; in dem Zwischenraum zwischen beiden Wandungen wird nöthigenfalls irgend eine poröse Masse eingebracht. Wenn der Trog aus poröser Masse besteht, fällt der oben und unten offene Einsatz fort. Den Kathodenraum durchzieht Luft. Um zwischen dieser und der Flüssigkeit eine möglichst grosse Berührungsfläche zu schaffen, wird derselbe mit Coaks oder Retortengraphitstücken gefüllt. Zur Stromableitung dient eine am Boden liegende Kohlenplatte und ein durch den Deckel geführter Kohlenstab.

„Das äussere Kupfergefäss soll als Flüssigkeitsbehälter und Anode dienen. Bei Benützung von gasförmigen Brennstoffen wird der ganze Anodenraum mit Kupferdrehspänen, Granalien, Blechschnitzeln u. dgl. gefüllt Zur Ersparung von Metall kann dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel ein gelochtes Blech oder ein Drahtnetz angebracht werden, auf welchem das Kupferklein liegt. Beide Anordnungen sind in Fig. 11 zur Anschauung gebracht.

„Der Elektrolyt, welcher durch ein Gerinne im Deckel zugeführt wird, berieselt das Kupferklein, während dasselbe von Kohlenoxyd, also Generatorgas, bestrichen wird. Vom Boden des Anodenraumes aus wird die Flüssigkeit einem zweiten, etwas tiefer stehenden Gefässe zugeführt und kann so eine beliebig grosse Batterie durchfliessen. Das Gas wird durch eine Scheidewand gezwungen, jeden Apparat in hufeisenförmigem Wege und so

allmählich natürlich ebenfalls eine ganze Batterie zu durchziehen.

„Für festes Material braucht nur der Anodenraum verändert zu werden. (Fig. 13 und 14.) Das Kohlenpulver darf nicht zu schnell zur Ruhe kommen, es dürfen sich auch im Anodenraume keine Rückstände ansammeln. Sollten die bisherigen Resultate überhaupt noch zur Fortsetzung der Versuche in dieser Richtung ermuthigen" — meint Borchers — „so müsste für einen aufsteigenden Flüssigkeitsstrom in diesem Apparattheile gesorgt werden. Man lässt die Flüssigkeit durch einen Spalt unten eintreten und durch ein Sammelrohr oben abfliessen. Die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes wird so gewählt, dass Kohlentheilchen in dem Spalt nicht untersinken können.

„Was für den einen oder anderen Fall den Elektrolyten betrifft, so ist man selbstverständlich nicht auf die Kupfersalze angewiesen. An Sauerstoffüberträgern, die sich für diesen Zweck eignen, fehlt es gewiss nicht. Von den bekannteren mögen hier nur die Eisen-, Mangan-, Kobalt-, Blei-, Zinnverbindungen und starke Schwefelsäure genannt sein."

Kalte Verbrennung der Kohle. Als Endresultat seiner Versuche bezeichnete Dr. Borchers Folgendes: „Ueber Erfolge mit den beiden zuletzt beschriebenen Apparaten kann ich noch nicht berichten, da ersterer noch nicht fertiggestellt, letzterer wegen der ungünstigen Resultate mit Kohlen selbst überhaupt noch nicht in Arbeit gegeben ist. Ich lege diese Skizzen nur deswegen jetzt vor, um zu zeigen, dass die so weit erzielten Versuchsresultate doch schon den Weg andeuten, wie die Kohle- oder Gaselemente zu construiren sind, zumal Herr Professor Ostwald bereits die Forderungen aufgestellt hat, denen das Zukunftselement vom theoretischen Standpunkte aus entsprechen muss." (Siehe Seite 119.)

„Ich glaube nun" — schliesst Dr. Borchers — „keiner meiner Apparate steht mit diesen Forderungen im Widerspruch. Ich habe diese durch Herrn Professor Ostwald damals begründeten Theorien lediglich mit einigen Erfahrungen und Beobachtungen aus der Praxis combinirt. Und wenn auch die Ansichten für die direkte Verwendung der Kohle vorläufig nicht die besten sind, so unterliegt es doch wohl heute schon kaum mehr einem Zweifel, dass sich die *kalte Verbrennung der natürlichen und künstlichen Destillationsproducte und der unvollständigen Verbrennungsgase der Kohlen* (Naturgas, Abgase der Coakereien, Leuchtgas, alle Arten von Generatorgasen, Gichtgase) *in einer Gasbatterie unter Gewinnung von elektrischer Energie sicher durchführen lassen wird.* Mögen nun die Elektrolyten heissen wie sie wollen, mag die Form eines in Zukunft wirklich zur Verwendung kommenden Apparates aussehen wie sie will, im Principe wird man nicht weit von den hier skizzirten Grundzügen abspringen können."[1])

Dr. Ostwald's Beurtheilung der Borcher'schen Versuche. Auf der ersten Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, in welcher Borchers zuerst über seine Versuche sprach, kennzeichnete Dr. Ostwald die letzteren folgendermaassen: „Der Apparat, den uns Dr. Borchers demonstrirt hat, wird mit dem künftigen Brennstoffelement und der künftigen Form, wie wir die Energie der Brennstoffe gewinnen werden, ungefähr ebensoviel Aehnlichkeit haben wie die Maschine des Marquis of Worcester mit einer modernen

[1]) In dem in der „Chemischen Industrie" von Borchers veröffentlichten Berichte findet sich noch folgender Schlusssatz: „Der Maschinentechnik müssen diese Resultate gewiss zu denken geben. Ein noch in den Anfangstadien seiner Entwickelung begriffener elektrochemischer Apparat beginnt seine Laufbahn mit einer Nutzleistung, welche man trotz der neuesten Errungenschaften der Technik mit der vollkommensten Dampfmaschine noch nicht erreicht hat."

Dampfmaschine von dreifacher Expansion. Aber ich glaube, meine Ueberzeugung wohl dahin ausdrücken zu dürfen, dass wir hier an der Schwelle einer thatsächlich begonnenen Entwickelung stehen, die unsere ganze Culturwelt, wenigstens ihrem äusseren Ansehen nach, umgestalten wird. Wenn ich Sie nur darauf aufmerksam mache, dass ein solcher Apparat nicht raucht — er giebt die sauberste Kohlensäure von sich, die man sich wünschen kann — dass also alles, was damit zusammenhängt, verschwindet; wenn ich Sie darauf aufmerksam mache, dass ein solcher Apparat nicht explodiren kann, denn er hat keinen Druck; wenn ich weiter betone, dass die elektrische Energie eine unvergleichlich viel feinere und ausgiebigere Vertheilung gestattet als die gegenwärtigen ziemlich ungeschickten Hilfsmittel zur Uebertragung von mechanischer Energie, dann haben Sie ein ungefähres Bild davon, wohin diese Entwickelung führen wird, deren Anfänge wir heute gesehen haben. Wie früh oder spät das eintreten wird, lässt sich nicht absehen; aber ich bezeichne es als ein ganz besonderes Glück für unsere Gesellschaft, dass die eindringlichen und überzeugenden Darlegungen — ich erinnere nur daran, dass die Dampfmaschine durchschnittlich 7 bis 8% liefert, und Dr. Borchers ist bis über 30% gelangt — auch noch manchen von Ihnen veranlassen werden, zunächst experimentell, womöglich im Grossen experimentirend, dieser Frage näher zu treten. Wir haben ja die Möglichkeit noch keineswegs erschöpft. Die Oxydation der Brennstoffe bei etwas höherer Temperatur in schmelzflüssigen Elektrolyten ist vielleicht auch ein Weg, um die Aufgabe zu lösen. Ich gebe das nur als eine Möglichkeit, insofern als dann vielleicht die Kohle direct sich in solchen Elektrolyten auflösen und verwerthen lässt. Aber — das wiederhole ich — wir haben den realen Anfang dieser Dinge gesehen, und vielleicht erleben wir noch

die Fabrik ohne Dampf, ohne Rauch und ohne Feuer überhaupt."

Bemerkungen über den von Dr. Borchers angegebenen Nutzeffect. Den obigen Ausführungen Dr. Ostwald's folgte eine Anfrage Vogel's an Borchers, wie letzterer die Procente des Nutzeffectes berechnet habe. Die Annahme, dass er sie aus dem Verhältnisse der gemessenen elektromotorischen Kraft zur Wärmetönung der chemischen Reaction berechnet habe, wurde von Borchers bejaht. Nun frug Dr. Vogel, wie viel von der angewendeten Substanz — also hier Kohlenoxyd — zu CO_2 oxydirt worden sei.

Hierauf antwortete Borchers: „Es lässt sich natürlich in einem einzigen Apparat nicht alles Kohlenoxyd absorbiren. Aber dass die Lösung von Kohlenoxyd in Kupferchlorürlösungen sehr schnell und vollständig vor sich geht, das beweist ja die Anwendung solcher Kupferchlorürlösungen für die Gasanalyse. Und dass man beim Hindurchführen von so leicht löslichen Gasen durch eine Reihe von Apparaten, die in der beschriebenen Weise von einer Flüssigkeit berieselt werden, erstere vollständig oder wenigstens annähernd vollständig verdichten kann, das beweisen wieder zahlreiche Fälle in chemischen Fabriken, in denen man unangenehme Gase fast vollständig bis auf die letzten Spuren in gleicher Weise in Lösung bringt."

Dr. Nernst, der hierauf das Wort ergriff, wies vor allem darauf hin, dass er vor einiger Zeit in Göttingen einen Vortrag über dieselbe Frage gehalten habe, zufälligerweise an demselben Tage, an dem Ostwald in Leipzig sprach.[1]) Er schlug

---

[1]) Der Vortrag wurde am 8. Juni 1894 im Anthropologisch-Naturwissenschaftlichen Verein in Göttingen gehalten. Leider ist, wie uns Herr Dr. Nernst selbst mittheilt, ausser einer kurzen Mittheilung in der „Göttinger Zeitung" Nr. 9654 nichts über diesen Vortrag veröffentlicht worden.

damals folgenden Weg vor: „Da es wohl äusserst schwierig ist, die chemische Energie der Kohle direkt in elektrische Energie zu transformiren, so könnte man vielleicht darauf hinarbeiten, *auf Umwegen dieses Ziel zu erreichen*, dergestalt, dass man die chemische Energie der Steinkohle transformirt in andersartige chemische Energie, und diese chemische Energie in solcher Form gewinnt, dass man sie unmittelbar elektromotorisch nutzbar machen kann. Also der Weg wäre etwa der, dass man Elemente mit *Zink* als Elektroden verwendet, aber eine reversible, eine *umkehrbare* Reaction ausfindig zu machen sucht, *bei der das Zinksalz durch Kohle reducirt wird*. Ein solches Element würde, theoretisch gesprochen, mit maximalem Nutzeffect arbeiten, da sämmtliche Processe, die sich abspielen, reversibel sind."

„Ich möchte" — sagte Nernst weiter — „noch einen anderen Weg vorschlagen, der das Ziel einer grösseren Ausnützung der chemischen Energie ebenfalls erreicht. Wenn es gelingt, einen *Accumulator* zu construiren, der sehr hohe Temperaturen verträgt, und der einen merkbaren Temperaturcoëfficienten besitzt, so könnte man in folgender Weise verfahren. Man erhitzt den Accumulator auf sehr hohe Temperatur. Nun mag etwa seine elektromotorische Kraft verhältnissmässig gering sein. Man lädt ihn bei hoher Temperatur im Kohlenofen, man kühlt ihn ab, seine elektromotorische Kraft steigt, und man nützt die chemische Energie bei gewöhnlicher Temperatur aus. Es ist dies also ein Kreisprocess, der etwa erinnert an die Art und Weise, wie die Dampfmaschinen arbeiten; also auch ein Kreisprocess, der wenigstens Wärme mit maximalem Nutzeffect in die gewünschte elektrische Energie umsetzt."

„Was nun hier" — sagte Nernst weiter — „den Nutzeffect überhaupt anlangt, so liegt das Problem so, dass das ideale Grenzziel bei solchen

Apparaten ein Nutzeffect von 100% ist." Er glaube nun nicht, dass man in diesem Falle bestimmt dies sagen kann, denn man weiss überhaupt noch nicht, wie gross die Aenderung der freien Energie bei Verbrennung des Kohlenstoffes sei, d. h. wie gross also der maximale Nutzeffect sein könne, und die Erfinder, die auf diesem Gebiete sich bethätigen, können sich vorderhand ebenso gut das Ziel setzen, ein Element zu construiren, das, sagen wir, mit 120 oder 130% Nutzeffect arbeitet. Dies sei principiell vollkommen möglich. „Es wäre möglich" — führt Dr. Nernst weiter aus — „Elemente zu construiren, die gleichzeitig die Wärme der Umgebung in elektrische Energie transformiren. Es ist aber auch möglich, dass der maximale zu erreichende Nutzeffect etwa nur 80 oder 90% ist. Wie gesagt, das sind offene Fragen. Nur wollte ich darauf aufmerksam machen, dass es sehr wohl möglich, ja vielleicht sogar wahrscheinlich ist, dass ein grösserer Nutzeffect als 100% gewonnen wird...."

Hierzu bemerkte Dr. Ostwald, dass er für seine Person allerdings glaube, dass der theoretische Nutzeffect bei reiner Kohle, Anthracit u. s. w. eher unter 100 als über 100% sein werde. Denn wir haben für das Product, die Kohlensäure, eine bestimmte Dissociationstemperatur, bei welcher es nicht mehr entstehen will, und nach bekannten Grundsätzen lässt sich daraus ja ein Carnot'scher Kreisprocess und ein entsprechender Nutzeffect berechnen.

Auf die Ausführungen Nernst's zurückkommend, bemerkte noch Liebenow, dass das, was Borchers meinte, nicht die elektrische Energie war, die er berechnet habe, sondern diejenige Energie überhaupt, sei es elektrische oder chemische oder mechanische, die wir wieder zu gewinnen im Stande sind. Borchers habe sich eigentlich auf die Dampfmaschine bezogen, in welcher wir eine

bestimmte Energiemenge im Verhältnisse zur verbrannten Kohle wiedergewinnen, etwa 10%.

„Ich wollte nun" — sagt Liebenow — „dasjenige Missverständniss, das etwa entstehen könnte, gern vermieden sehen, als müssten die 26 bis 36%, die Borchers mit seinem Elemente erreicht hat, noch umgerechnet werden für den Fall, dass wir ideal 130% elektrischer Energie erhalten könnten. Nein, diese 26 bis 36%, sagen wir 30%, sind eben dreimal so viel, als wir in der Dampfmaschine an Arbeit für den technischen Gebrauch gewinnen können, und ihre Erreichbarkeit auf dem eingeschlagenen Wege ist bereits durch das Experiment Borchers' erwiesen. Die andere Frage berührt uns erst später; das ist die Zukunftsfrage: ist es theoretisch möglich, 130% zu gewinnen? Das ist eine zweite Frage. Ich wollte nur speciell darauf hinweisen, dass eben die circa 30% nun thatsächlich da sind, und dass das schon dreimal so viel ist, als wir bis jetzt vermittelst der Dampfmaschine zu gewinnen im Stande waren."

Ansichten über die Vorgänge in der Borchersschen Zelle. Wir haben im Vorigen die Beurtheilung gesehen, welche das Borchers'sche Element, gleich nach seiner Bekanntmachung in der Deutschen Elektrotechnischen Gesellschaft fand. Wir werden später auf die Ansichten zurückkommen, welche in der Fachliteratur über die von Borchers versuchte Lösung des Problems geäussert wurden; vorläufig wollen wir bloss das, was auf die Zelle selbst Bezug hat, erwähnen. Als Beispiel wie man sich die Vorgänge in der Zelle dachte, mag die in einem verbreiteten Buche enthaltene Ansicht Schoop's[1]) gelten. Derselbe stellt den Vorgang in der Borchersschen Zelle folgendermaassen dar: Die Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbirt sowohl Sauerstoff als auch Kohlenoxyd, so dass

[1]) Carhart-Schoop: „Die Primär-Elemente", 1895, Halle a S.

sich in dem mit Luft gefüllten Kohlencylinder Kupferchlorid, also eine depolarisirende Flüssigkeit bildet, und in den Kupferrohren eine Lösung von Kohlenoxyd in Kupferchlorür, welche die Rolle des Zinkes in der Volta'schen Kette spielt. Wird der Stromkreis geschlossen, indem der positive Pol mit dem negativen verbunden wird, dann fliesst ein Strom von den Kupferrohren durch die Flüssigkeit zum Kohlencylinder und von diesem durch den äusseren Stromkreis zu den Kupferrohren zurück. Dabei geht das gelöste Kohlenoxyd in Kohlensäure über, und zu gleicher Zeit wird das an der Kohlenelektrode befindliche Kupferchlorid wieder in Kupferchlorür zurückverwandelt.

Diese Reaction geht vor sich nach der Gleichung:

$$Cu \mid Cu_2Cl_2 \quad CO \begin{matrix} :: \\ :: \end{matrix} \begin{matrix} Cu\,Cl_2 \\ Cu\,Cl_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O \mid C \text{ vor der Entladung,}$$

Kupfer | Kupferchlorür | Kohlenoxyd | Kupferchlorid | Wasser | Kohle

$$Cu \mid Cu_2Cl_2\,CO_2 \begin{matrix} \uparrow :: \\ \downarrow :: \end{matrix} Cu_2Cl_2 \quad \begin{matrix} H\,Cl \\ H\,Cl \end{matrix} \mid C$$

Kohlensäure | Kupferchlorür | Salzsäure

Durch Zufuhr frischer Mengen von Kohlenoxyd und Luft wird der Zustand immer wieder auf den in der ersten Formel ausgedrückten gebracht; die gebildete Kohlensäure entweicht und das an der Kohle befindliche Kupferchlorür geht wieder in Kupferchlorid über durch den Sauerstoff der Luft.

$$Cu_2Cl_2 \begin{matrix} H\,Cl \\ H\,Cl \end{matrix} + \quad O \quad = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O + \begin{matrix} Cu\,Cl_2 \\ Cu\,Cl_2 \end{matrix}$$

Kupferchlorür | Salzsäure | Luftsauerstoff | Wasser | Kupferchlorid

Tatlow's Versuche. Gleich nach Veröffentlichung der Borchers'schen Versuche, und um die Richtigkeit derselben zu erproben, stellte W. Tatlow

seinerseits Versuche[1]) mit einem Elemente an, welches zwei Kohlenelektroden besass, wovon die eine in Kupferchlorid, die andere in einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure stand, wobei die beiden Lösungen durch eine poröse Scheidewand getrennt waren. Tatlow wendete deswegen Kupferchlorid an, weil die längere Anwendung eines Luftgebläses das Kupferchlorür in Kupferchlorid umwandeln würde. Er constatirte im Element eine EMK von 0·2 Volt, welche sich bei Einleitung von Kohlengas auf 0 36 Volt erhob. Ein ähnliches Resultat wurde durch Einrühren von Petroleum in das Kupferchlorür erzielt. Bei diesen Versuchen verwendete Tatlow Kupferchlorid als ein oxydirendes Agens, was, da zur Deoxydirung einer Kupferlösung beträchtliche Energie aufgewandt werden muss, einen Verlust an elektromotorischer Kraft zur Folge hat. Wurde nun anstatt Kupferchlorid als oxydirendes Agens Chromsäure verwendet, so stieg die EMK auf 0·79 Volt.

Experiment von Hering und Dobrowolsky. Im Zusammenhange mit den Borchers'schen Versuchen beschreibt K. Hering im „Electrical World" (vol. XXV, 1895, p. 220) ein Experiment, welches er auf Veranlassung Dobrowolsky's im Vereine mit dem eben Genannten ausführte, und mittelst welchem die Möglichkeit der Herstellung eines Elementes erwiesen werden sollte, in welchem die kalte Verbrennung von Kohlengas mit atmosphärischer Luft, bei Entwickelung elektrischer Energie, stattfinde.

„Zwei Kohlenplatten, ähnlich den in Leclanchézellen gebräuchlichen, wurden sorgfältig gereinigt und mit Platinmoor überzogen; hierauf wurden sie in verdünnte Schwefelsäure gestellt und während einer gewissen Zeit kurzgeschlossen, damit sie sich entlüden, falls in beiden irgend eine Ursache zur

[1]) The Electrician, vol. XXXIV, 1895, p. 344.

Entstehung einer Potentialdifferenz vorhanden sein mochte. Eine dieser Platten wurde dann in eine mit gewöhnlichem Leuchtgas gefüllte Flasche gebracht, während die andere an der Luft gehalten wurde. Nach einer gewissen Zeit wurden die Platten wieder in verdünnte Schwefelsäure gebracht und mit einem Galvanometer verbunden, welcher auf rohe Weise aus einem mit einer kleinen Drahtspule umwundenen Taschencompass hergestellt war. Wenn man den Stromkreis in entsprechenden Intervallen öffnete und schloss, drehte sich die Nadel mit ziemlicher Geschwindigkeit um sich selbst. Man kann daher sagen, dass mit der bei diesem Experiment entwickelten elektrischen Energie ein Motor, wenn auch nur ein unendlich kleiner, angetrieben wurde."

Ein Prioritätsanspruch. P. Winand machte kurz nach Veröffentlichung der Borchers'schen Versuche darauf aufmerksam,[1]) dass der Gedanke, Kohlenoxyd, beziehungsweise Generatorgas elektrolytisch auf den Sauerstoff der Luft, durch Vermittlung einer Kupferchlorürlösung, einwirken zu lassen, schon im Jahre 1887 aufgetaucht sei und seien damals einige Versuche in dieser Richtung gemacht worden. Damals hätte Winand mit dem Ingenieur Coullery die Frage der elektrolytischen Verwendung der Verbrennungsenergie der Kohle besprochen, und seien sie genau zu demselben Schlusse wie Borchers gekommen, nämlich dass eine direkte Oxydation wegen der Unreinheit des zur Verfügung stehenden Materiales wohl niemals eine praktische Bedeutung erhalten würde, dass aber der indirecte Weg vermittelst Anwendung von Generatorgas weit bessere Aussichten gewähre, und dass zu diesem Zwecke Kupferchlorürlösungen wegen ihrer Absorptionsfähigkeit für CO sowohl als für O^2 die zweckmässigsten Elektrolyte

[1]) Elektrotechnische Zeitschrift, 1895, p. 35.

sein dürften. Diesbezügliche Angaben seien nirgends auffindbar gewesen. Der nächstliegende praktische Vorschlag, den sie fanden, sei ein Patent von Bernstein, in welchem die Verwendung von Wasserstoff beschrieben sei. Angestellte Versuche schienen nicht ermuthigend zu sein, und vermuthete Winand, dass die von Helmholtz entdeckte Erscheinung, dass nämlich auch reversible, galvanische Ketten eine höhere oder geringere EMK besitzen mögen, als der thermochemischen Energie entspricht, hier vielleicht nachtheilig zur Geltung komme.

Beurtheilung der Borchers'schen Versuche. Wir gehen nun zu der Fehde über, welche sich in der Fachliteratur über die Borchers'sche Zelle entsponnen, und die des Interessanten genug enthält. Gleich nach Veröffentlichung der Borchers'schen Versuche schrieb die *„Elektrotechnische Zeitschrift"*:[1]) „Die vom Vortragenden mitgetheilten Versuche waren allerdings nur in kleinerem Maassstabe ausgeführt worden, aber die Resultate beweisen unzweifelhaft, dass eine direkte Umwandlung chemischer Energie in elektrische unter Oxydation eines Brennstoffes erzielt werden kann. Es ist gelungen, durch Verbrennung von Kohlenoxydgas zu Kohlensäure mit dem kleinen Versuchsapparat Ströme bis zu ungefähr $^1/_2$ Ampère zu erhalten, wobei die angewendeten Elektroden (Kupfer und Kohle) keiner Abnützung ausgesetzt waren. Es handelt sich hier um eine Art kalte und vollkommen rauchfreie Verbrennung des in die elektrochemische Zelle eingeführten Kohlenoxydgases. Der Process geht auch vor sich, wenn an Stelle des Gases Kohlenstaub eingeführt wird, jedoch hat die Verwendung eines festen Brennstoffes den Nachtheil, dass die elektrolytische Flüssigkeit wegen Verunreinigung bald gewechselt werden muss. Wenn

[1]) Heft 41 vom 11. October 1894, p. 557.

statt reinen Kohlenoxydgasen Dowson-Gas oder ein ähnliches, industriell leicht darstellbares Brennmaterial verwendet wird, so scheint die Wirkung des Apparates sich noch ein wenig zu erhöhen. Es wäre also auf diese Weise möglich, durch Verbrennung von Kohle in einem Gasgenerator und Einführen des Gases in eine Batterie von Borchers'schen Zellen unmittelbar elektrische Energie zu erhalten, und zwar ohne irgend welchen anderen Materialverlust . . . ."

„Electrical World" [1]) urtheilte folgendermaassen: „Der Borchers'sche Apparat ist gleichbedeutend mit einem Gaselement, in welchem Sauerstoff und Kohlenoxyd die activen Substanzen, und eine Kupferchlorürlösung den beide verbindenden Elektrolyt darstellen. Mit dem Versuchsapparat wurde ein Nutzeffect von 25 bis 33% — also ungefähr das Dreifache jenes einer Dampfmaschine — erzielt. Es muss aber hinzugefügt werden, dass die innere Reaction des Apparates eine so grosse war, dass nur ein geringer Theil der entwickelten elektrischen Energie im äusseren Stromkreis verwerthbar war."

Später befasste sich die genannte Zeitschrift mit der praktischen Seite der Frage.[2]) Sie schrieb: „Angenommen, das Problem wäre wirklich gelöst worden, so folgert noch immer nicht daraus, dass dies zu gleicher Zeit eine vollständige Umwälzung in der elektrischen Industrie bedeuten müsse. Selbst unter der Voraussetzung, die Anschaffungskosten und die Arbeitslöhne seien bei den neuen Apparaten dieselben wie bei den gegenwärtigen Dampfmaschinenanlagen, könnte ein Ersparniss nur beim Heizmaterial erzielt werden. Nun machen aber bei dem Preise, welchen der Consument für das elektrische Licht zu bezahlen hat, die Kosten

[1]) Vol. XXIV, 1894, p. 666.
[2]) Electrical World, 1894, vol. XXIV, p. 636.

der Kohle kaum 10% der allgemeinen Unkosten aus, während der grosse Rest auf andere Conti, als: Administration, Gehalte, Löhne, Abnützung, Amortisation u. s. w. geht. Man mag bei der kalten oder warmen Verbrennung der Kohle auch 100% Nutzeffect erzielen, so resultirt für den Consumenten doch nur ein zehnprocentiges Preisersparniss daraus. Die irrige Anschauungsweise, welche bei der Erzeugung elektrischer Energie hauptsächlich nur die Kosten des Heizmateriales als ausschlaggebend betrachtet, hat ja auch dahin geführt, dass man die Wasserkraft als ein Mittel zur Verwohlfeilung der elektrischen Energie anzusehen geneigt ist, während sie bis jetzt zu keiner bemerkenswerthen Herabminderung des Consumpreises geführt hat."

Kritik der Borchers'schen Versuche. So weit die wohlmeinenden Beurtheilungen der Borchers'schen Zelle. Wir gelangen nun zu den Kritiken derselben. Einer der Ersten, welcher sich an eine Kritik der Borchers'schen Versuche machte, war C. J. Reed.[1]) Er behauptete vor allem, Borchers hätte mit seinen Experimenten gar kein praktisches Resultat erzielt. Würde der letztere die von ihm verwendeten Materialien, sowie die von ihm erhaltenen Producte sorgfältig analysiren, so würde er entdecken:

1. Dass die Gewichtszunahme an seinen Kupferröhren von einer Schicht unlöslichen Kupferchlorids Cu_2Cl_2 herrühre, welche sich in Folge der Corrosion der Kupferröhren gebildet hat;

2. dass der von der Kupferchlorürlösung absorbirte Sauerstoff sich keineswegs mit dem Kohlemonoxyd oder anderen Verbrennungsgasen verbinde, sondern ausschliesslich bei der Oxydation des Kupferchlorür zu Kupferchlorid verbraucht werde, und zwar nach der folgenden Gleichung:

[1]) The Electrical World, 1894. vol. XXIV, p. 637.

$$O + Cu_2Cl_2 + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + H_2O$$

Kupferchlorür — Kupferchlorid

Das einzige und Endproduct der Reaction sei Kupferchlorid, das auf Kosten der Kupferröhren gebildet wurde.

3. Dass die als elektrischer Strom entwickelte Energie von der Corrosion der Kupferröhren und von nichts anderem herrühre;

4. dass er mit seinem Apparate dieselben Resultate erreicht hätte, wenn er hierbei gar keine Gase verwendet hätte.

Reed sagt nun weiter: „Nehmen wir an, die von Borchers angenommenen Reactionen hätten wirklich stattgefunden, so würden sie in derselben Weise auch mit zwei Kohlenelektroden platzgreifen, und es müsste eine continuirliche Ausscheidung von Kohlendioxyd stattfinden. Aber auch in diesem Falle wäre der Apparat von keinem praktischen Werthe, nachdem sich das Kupferchlorür Cu_2Cl_2 bei Luftzutritt in Folge von Sauerstoffabsorption rasch zu Kupferchlorid $CuCl_2$ umwandelt, so dass es fortwährend mittelst metallischem Kupfer oder einem anderen äquivalenten Agentium reducirt werden müsste. In diesem Falle wäre ein gewöhnliches Primär-Zinkelement wirthschaftlicher wie ein Kupferelement . . . ."

In seiner Entgegnung[1]) weist Borchers vor allem darauf hin, dass er, die Gewichtszunahme der Kupferrohre seines Versuchsapparates betreffend, gesagt habe: „Da ein kleines Wasserstrahl-Luftgebläse (das seinen Apparaten Luft zuführte) zeitweilig unregelmässig arbeitete, hatte sich „einmal" bei Benützung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung sogar eine geringe Menge Kupfer auf den Rohren abgeschieden." Borchers citirt nun für einen Fall, bei dem eine alkalische

[1]) Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie, Jahrgang 1895, p 484.

Kupferchlorürlösung mit Kohlenoxyd gesättigt, aber von der Luft so gut wie abgeschnitten, sich selbst überlassen wird, das Lehrbuch der technischen Gasanalyse Clemens Winkler's, in welchem es heisst:

„Zur Absorption des Kohlenoxyds bedient man sich durchwegs einer Auflösung von Kupferchlorür, welche dasselbe unter Bildung von $Cu_2 Cl_2 CO$ aufnimmt. Man kann das Kupferchlorür ebensowohl in salzsaurer wie in ammoniakalischer Lösung verwenden, doch wird letzterer jetzt fast allgemein der Vorzug gegeben, was insofern Berechtigung hat, als das von ihr aufgenommene Kohlenoxyd bei gleichzeitiger Gegenwart von überschüssigem Ammoniak Anlass zur allmählichen Bildung von kohlensaurem Ammonium giebt, während sich andererseits metallisches Kupfer auf die Wandung des Absorptionsgefässes ablagert. Diese Umsetzung vollzieht sich nach dem Vorgange

$$Cu_2 Cl_2 CO + 4 NH_3 + 2 H_2 O = 2 Cu + 2 NH_4 Cl + (NH_4)_2 CO_3;$$

sie hat zur Folge, dass das absorbirte Kohlenoxyd immer wieder verschwindet, während andererseits das freigewordene Kupfer die Lösung vor Oxydation schützt, beziehentlich entstandenes Chlorid in Chlorür zurückverwandelt."

Ad 2 der Reed'schen Behauptungen bemerkt Borchers: „dass er die Möglichkeit des Vorganges

$$C + Cu_2 Cl_2 + 2 HCl = 2 Cu Cl_2 + H_2 O$$

nicht nur vollständig anerkenne, sondern noch hinzufüge, dass er dieselbe Gleichung als für den ersten Vorgang im Kathodenraum wahrscheinlich, schon in einem Berichte an die „Chemische Industrie" (Heft 22, 15. November 1894) selbst aufgestellt habe". Das endliche und einzige Product in seinem Gaselemente sei aber bei richtiger Arbeitsweise nie Kupferchlorid. „Wir haben oben gesehen" — sagt Borchers weiter — „dass Kohlenoxyd die Fähigkeit besitzt, aus Kupferoxydulsalzlösungen Kupfer abzuscheiden, um selbst dabei in Kohlenoxyd überzugehen, denn worin besteht das Resultat obiger von Winkler aufgestellten Gleichungen, wenn wir nur die sich wirklich ändernden Stoffe in Betracht ziehen?

$$Cu_2\,Cl_2 + C\,O = Cu_2\,Cl_2\,C\,O \text{ und}$$
$$Cu_2\,Cl_2\,C\,O + H_2\,O = Cu_2 + 2\,H\,Cl + C\,O_2.$$

„Ohne zunächst die Gegenwart von Ammoniak zu berücksichtigen, hätten wir also durch Einwirkung von Kohlenoxyd eine Lösung erzeugt, aus welcher unter Umständen Kupfer abgeschieden wird. Diese Umstände liegen hauptsächlich in der Vermeidung der Bildung zu viel freier Salzsäure. Ammoniak neutralisirt Salzsäure. Der oben von Reed anerkannte Vorgang braucht aber auch Salzsäure:

$$O + Cu_2\,Cl_2 + 2\,H\,Cl = 2\,Cu\,Cl_2 + H_2\,O.$$

„Wollen wir also diese Reaction für den Kathodenraum, die beiden für den Anodenraum als primäre gelten lassen, oder hätten wir in einem von zwei ganz getrennten Behältern Kupferchlorür mit Kohlenoxyd, in dem anderen Kupferchlorür mit Luft behandelt, und vereinigten diese beiden Flüssigkeiten plötzlich zu einer Kette, so würde sich darin doch jetzt zweifellos folgender Vorgang vollziehen: $Cu_2 + 2\,Cu\,Cl_2 = 2\,Cu_2\,Cl_2$. Es würde also eine Kette zwischen durch Kohlenoxyd in Abscheidung begriffenem Kupfer und Kupferchlorid entstehen."

„Dafür" — sagt Borchers weiter — „dass sich beim Zusammentreffen von Kupferchlorid mit festem oder in Abscheidung begriffenem Kupfer das Chlorür bildet, brauche ich doch wohl keine Autorität besonders heranzuziehen. Addiren wir aber alle obigen Gleichungen:

$$Cu_2\,Cl_2 + C\,O = Cu_2\,Cl_2\,C\,O$$
$$Cu_2\,Cl_2\,C\,O + H_2\,O = Cu_2 + 2\,H\,Cl + C\,O_2$$
$$Cu_2\,Cl_2 + 2\,H\,Cl + O = 2\,Cu\,Cl_2 + H_2\,O$$
$$2\,Cu\,Cl_2 + Cu_2 = 2\,Cu_2\,Cl_2$$

so erhalten wir als arithmetische Summe trotz alledem nichts als $C\,O + O = C\,O_2$."

Zu Punkt 3 und 4 der Reed'schen Behauptungen bemerkt Borchers: „Es ist ja ganz natür-

lich: lässt man das Kohlenoxyd fort, oder sorgt nicht für genügende Mengen, so wird durch den Luftsauerstoff eine überwiegende Menge Chlorid gebildet werden, die selbstverständlich nach bereits erwähnter Reaction die Lösung von Kupfer zu Chlorür begünstigen wird. Dass man bei Fortlassung des Kohlenoxyds einen annähernd gleichen Strom erhielt, ist unter Berücksichtigung der vorläufig überhaupt schwachen Elektricitätsausbeute und der Möglichkeit der Bildung von Kupfer und Kupferchlorid, nicht so wunderbar, man arbeitete dann aber auf Kosten des Apparatkupfers, also nach einer von mir jedenfalls nicht angegebenen, wenn auch nicht unmöglichen Methode . . . ."

Howel H. Barnes[1]) bemerkte zu den vorstehenden Ausführungen Folgendes: „Es fällt vor allem auf, dass Borchers die salzsaure Lösung, mit der er bekanntlich ursprünglich die besten Resultate erzielte, stillschweigend übergeht, um sich schliesslich mit den Vorgängen in einem mit ammoniakalischer Lösung gefüllten Elemente zu beschäftigen. Was die von Borchers aufgestellten Gleichungen betrifft, so ist hierzu Folgendes zu bemerken: Aus Gleichung

1) $Cu_2\,Cl_2\,CO + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,Cu + 2\,NH_4\,Cl + + (NH_4)_2\,CO_3$

die allgemein anerkannt ist, leitet er

2) $Cu_2\,Cl_2\,CO + H_2\,O = Cu_2 + 2\,HCl + CO_2$

ab, indem er „nur die sich wirklich ändernden Stoffe in Betracht zieht", und schliesst dann aus 2) —

4) $2\,Cu\,Cl_2 + Cu_2 = 2\,Cu_2\,Cl_2$

die das Vorhandensein von NH_3 unberücksichtigt lassen, dass das Endergebniss der Reactionen auf $CO + O = CO_2$ hinauskomme.

„Nun ist 2) experimentell vollkommen unbestätigt und hat bloss in der erweiterten Form 1)

[1]) The Electrician, vol. XXXIV, p. 513.

mit überschüssigem NH_3 Geltung, wobei aber $(NH_4)_2\,CO_3$ und nicht bloss CO_2 gebildet wird. Dieser Unterschied darf jedenfalls nicht übersehen werden, ist aber auch keineswegs der einzige schwache Punkt der Borchers'schen Ausführungen. Nach 1), 4) und 3) $Cu_2\,Cl_2 + 2\,HCl + O = 2\,Cu\,Cl_2 + H_2\,O$ in etwas abgeänderter Form könnte es scheinen, als ob kein Cu verbraucht würde. Es können aber höhere Salze auch noch auf anderem Wege gebildet werden, als durch 3) dargestellt wird, z. B. nach:

$$3\,Cu_2\,Cl_2 + 3\,O = Cu_4\,Cl_2\,O_3 + 2\,Cu\,Cl_2$$

woraus hervorgeht, dass bei der Unmöglichkeit, die chemischen Reactionen auf die Vorgänge 1) bis 4) zu beschränken, die Kupferrohre durch das nebenbei gebildete $Cu\,Cl_2$ angegriffen werden, was überdies durch die Gegenwart der nach 1) sich bildenden Salze wesentlich erleichtert wird.

„Schliesslich wäre noch" — sagt Barnes — „darauf aufmerksam zu machen, dass ausser dem Widerspruche zwischen Gleichung 1) und der Behauptung, es entstehe CO_2 als Schlussproduct, noch folgende Stelle vorkommt: „Ob in einem Betriebselement die Lösung von Cu verhindert werden kann, das müssen zukünftige Versuche zeigen", obwohl Borchers vor vier Monaten nachdrücklich hervorhob, dass eine Gewichtsabnahme nicht festzustellen gewesen sei. Es war somit verfrüht, sein Element als Vorbild aller späteren zu bezeichnen . . . ."

Versuche Mond's. Auch R. Mond[1]) scheint der Ansicht gewesen zu sein, dass der im Borchers'schen Element entwickelte Strom keineswegs von der Natur der Elektroden unabhängig sei, sondern von einer Corrosion der Kupferelektrode herrühren müsse. Er veröffentlichte eine Zusammenstellung

[1]) The Electrician, vol. XXXIV, 1895, p. 309.

von Elementen, die erweisen sollte, dass die von Borchers in einem ursprünglichen Elemente erzielte EMK wohl mit Elektroden aus Kupfer erreicht werden könnte, dass die EMK aber verschwindend gering werde, sobald anstatt der Kupferelektrode eine aus unangreifbarer Substanz, z. B. aus Kohle, in Anwendung komme.

Hier seine Zusammenstellung:

	Anode	Lösungen	Kathode	Volt
I.	Kohle	Salzsäure 25%	Kupfer	0·6006
II.	Kohle	Kupferchlorid in Salzsäure	Kupfer	0·4655
III.	Kohle	Kupferchlorür in Salzsäure	Kupfer	0·3774
IV.	Kohle	Kohle in Kupferoxydchlorid in *H Cl* Kupfer in Kupferchlorür in *H Cl*	Kupfer	0·4315
V.	Kohle	Kohle in Kupferoxydchlorid in *H Cl* Kupfer in Kupfer-Kohlenoxyd-chlorid in Salzsäure	Kupfer	0·4407
VI.	Kohle	Kohle in Kupferchlorür in *H Cl* und Luft Kohle in Kupferchlorür in *H Cl* und Kohlenoxyd	**Kohle**	**0·0015**
VII.	Kohle	Kohle in Kupferchlorür in *H Cl* und Luft Kohle in Kupferchlorür in *H Cl* und Kohlengas	**Kohle**	**0·0050**

Borchers über die Elektrodenfrage. Borchers antwortete auf die Veröffentlichung Mond's in folgender Weise:[1]) „Es fehlen nähere Angaben über die Ausführungsbedingungen der Versuche, und diese wären gerade für die Versuche VI und VII sehr erwünscht gewesen. Die Versuche I bis V können sehr wohl die bereits mehrfach ausgesprochene Annahme bestätigen, dass die erste Wirkung des Sauerstoffes an der Kathode die Bildung von $Cu\,Cl_2$, die erste Wirkung des

[1]) Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie, Jahrgang 1895, p. 486. The Electrician, vol. XXXIV, p. 513.

Kohlenoxyds die Tendenz der Abscheidung von Kupfer ist, so dass wir in der That den Potentialunterschied zwischen $Cu\,Cl_2$ und Cu messen. Was die Versuche VI und VII anbelangt, so habe ich in meinem Berichte an die deutsche elektrochemische Gesellschaft nicht verschwiegen, dass ich anfangs ebenfalls mit zwei Kohlepolen arbeitete. Aber es wurde mir auch sehr bald klar, dass die Elektrodenkohle zwar ein vorzüglicher *Sauerstoffüberträger* ist, *aber die Lösung des Kohlenoxyds beiweitem nicht in gleichem Maasse unterstützt.* Im Gegentheile, wenn man nicht alle Vorsichtsmaassregeln anwendet, aus einer in Luft aufbewahrten Kohlenplatte den Sauerstoff zu entfernen, und während des Betriebes auf das peinlichste fern zu halten, so wird dieselbe, wenn sie nur irgend einen Berührungspunkt mit der Luft noch hat, dem Kohlenoxyd oder dem durch Kohlenoxyd in Abscheidung begriffenen Kupfer *den Sauerstoff direkt an der Anode* zuführen, und den Resultaten nach zu urtheilen, *kann dieser Fall bei Mond's Versuchen vorgelegen haben ....*"

„Ich habe einmal" — sagt Borchers weiter — „aus diesen Gründen von der Benützung eines Kohlepoles im Anodenraume abgesehen; die Fernhaltung des Luftsauerstoffes von demselben würde die technischen Schwierigkeiten der Apparatconstruction nur erhöhen. Bei der Benützung von Kupfer zu Apparattheilen hat man lediglich dahin zu wirken, dass Kohlenoxyd eine Lösung von Apparatkupfer verhindert. *Ob das in einem Betriebsapparate möglich ist,* müssen zukünftige Versuche lehren. — Aber noch eine andere Ueberlegung hielt mich seinerzeit von der Benützung zweier Kohlepole ab. Mond hat die Begründung dieser Ueberlegung durch seine obigen Versuche unterstützt.

„1. Nach Mond's Versuch Nr. II herrscht ja in einer Kette: „Kohle-Kupferchlorür-Kupfer" das

Potential 0·3774. — 2. Nach den Erfahrungen sämmtlicher Gasanalytiker aber herrscht in einer mit Kohlenoxyd gesättigten Kupferchlorürlösung die Tendenz der *Kupferabscheidung*. — Wenn wir uns also die Versuchsbedingungen VI und VII schaffen, bringen wir da nicht schon im Anodenraume drei Stoffe zusammen (im Begriffe der Abscheidung befindliches Kupfer — Kupferchlorür — Kohle), welche nach Mond's Versuch II schon unter sich eine Kette bilden können? Ich muss gestehen: seit Beginn meiner Versuche machten Anordnungen, wie sie von Mond als Trumpfe Nr. VI und VII ausgespielt wurden, auf mich den Eindruck von Elementen, die man, *um sie für die fehlende Anode zu entschädigen, mit zwei Kathoden versehen hat.*" [1])

Ein weiterer Beitrag zur Elektrodenfrage von Dr. E. Dr. Bucherer hatte die Vermuthung ausgesprochen, dass die Wirkung des Borchersschen Apparates, wahrscheinlich auf einer jener Erscheinungen beruhe, welche durch R. Mond untersucht und publicirt wurden. Dieser Annahme trat ein *Dr. E.*[2]) entgegen und sagt, sie sei deshalb nicht zutreffend, weil im Borchers'schen Elemente die

---

[1]) Zum Schlusse seiner Ausführungen macht Dr. Borchers noch folgende Bemerkung: „Es ist wohl selbstverständlich, dass ich weitere Versuchsresultate, mögen dieselben günstig oder ungünstig ausfallen, der Oeffentlichkeit nicht vorenthalten werde. Nur muss ich um Nachsicht bitten, wenn darüber einige Zeit vergehen sollte. Diejenigen aber, welche sich inzwischen mit praktischen Versuchen über mein Element beschäftigen, möchte ich bitten, meine Angaben nach dem Originalberichte zu beurtheilen. Für Verunstalten desselben durch Uebersetzer, enthusiastische oder pessimistische Berichterstatter kann ich keine Verantwortung übernehmen. Diejenigen ferner, welche ungünstige Erfahrungen mit den Apparaten machen und in die Oeffentlichkeit bringen, möchte ich bitten, ihre Versuche so zu beschreiben, dass man ein Urtheil über die Ausführungsbedingungen gewinnen kann. Eine Discussion, die man durch Vermuthungen vervollständigen muss, wird nie ein befriedigendes Resultat liefern . . ."

[2]) Elektrotechnische Zeitschrift, 1895, p. 503.

Kupferelektrode (das Apparatkupfer, wenigstens bei den beschriebenen Versuchsapparaten) eine Gewichtsabnahme nicht erfahre, wogegen bei der Mond'schen Combination $Cu - Cu_2Cl_2 - C$ eine Verzehrung der Kupferröhren stattfinde. *Dr. E.* führt weiter aus, das im Borchers-Element in Reaction tretende Kupfer sei ein durch CO (Kohlenoxyd) aus dem Cu_2Cl_2 (Kupferchlorür der Erregerflüssigkeit) ausgeschiedenes, welches von dem an der Kathode ebenfalls aus Cu_2Cl_2 (Kupferchlorür) gebildeten $CuCl_2$ (Kupferchlorid) wieder zu Cu_2Cl_2 (Kupferchlorür) gelöst wird, so dass die Elementfüllung, frei von kupferlösendem $CuCl_2$ (Kupferchlorid), einen constanten Gehalt von Cu_2Cl_2 behält, welches nach seinen chemischen Eigenschaften Kupfer nicht zu lösen vermag. „Die chemischen Reactionen im Borchers-Element" — sagt Dr. E. weiter — „verlaufen, wenn man die Bildung von Kupferchlorür-Kohlenoxyd (Cu_2Cl_2CO) an der Anode einerseits und Kupferchlorid ($CuCl_2$) an der Kathode andererseits als primär betrachtet, im Sinne folgender chemischer Umsatzungsgleichungen (salzsaure Lösung ausgenommen):

Anode:

$$\underbrace{Cu_2Cl_2}_{\text{Kupferchlorür}} + \underbrace{Co}_{\text{Kohlenoxyd}} = \underbrace{Cu_2Cl_2CO}_{\text{Kupferchlorür-Kohlenoxyd}}$$

$$Cu_2Cl_2CO + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = Cu_2 + \underbrace{2HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure}}$$

Kathode:

$$\underbrace{Cu_2Cl_2}_{\text{Kupferchlorür}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{O}_{\substack{\text{Sauerstoff der eingeblasenen Luft}}} = \underbrace{2CuCl_2}_{\text{Kupferchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

Reaction des entstandenen Kathodenproductes auf das Anodenproduct:

$$\underbrace{2CuCl_2}_{\text{Kupferchlorid}} + Cu_2 = \underbrace{2Cu_2Cl_2}_{\text{Kupferchlorür}}$$

„Es ist" — sagt Dr. E. weiter — „aus diesen Gleichungen klar ersichtlich, dass in letzter Linie thatsächlich secundär CO an der Anode zu CO_2

(Kohlensäure) verbrennt und bei entsprechender Kohlenoxydgaszuführung die Constanz des ($Cu_2 Cl_2$) Kupferchlorürüberträgers ohne ein Angreifen des Apparatkupfers erhalten werden kann. Ob in grossen technischen Apparaten seines Elemententypus, bei welchen Kupfer zu Apparattheilen benützt ist, durch Kohlenoxyd die Lösung von Apparatkupfer sich vollständig verhindern lassen wird, lässt Borchers selbst als eine Frage offen, die durch zukünftige Versuche entschieden werden muss."

Weitere Einwürfe gegen die Borchers'schen Reactionen. Diese Ausführungen beantwortete Dr. Bucherer[1]) vorerst mit der Behauptung, dass Mond thatsächlich Experimente gemacht habe, welche im Wesentlichen mit den Borchers'schen identisch seien. Sofern stände also hier Beobachtung gegen Beobachtung. Es ergebe sich aber aus der Grösse der beobachteten EMK, dass, wie Bucherer in seinem Vortrage im Franklin-Institut gezeigt habe, keine elektro-chemische Vereinigung von $C O$ und Sauerstoff stattfinden könne, und es bleibe deshalb zur Erklärung der erzielten elektrischen Energie keine Energiequelle übrig, *als die Kupferelektrode die verzehrt wird.* Einer solchen Auffassung stünden, zwar scheinbar die von Borchers aufgestellten und von Dr. E. wiederholten Gleichungen entgegen, doch verriethen diese Gleichungen eine vollständige Verkennung derjenigen Bedingungen, welche zur Umwandlung chemischer in elektrische Energie zu erfüllen seien.

Die Gleichung:

2) $Cu_2 Cl_2 C O + H_2 O = Cu_2 + 2 H Cl + C O_2$

sei aus zwei Gründen unzulässig. Zunächst sei dieselbe als rein chemische Gleichung unrichtig. Bei einer salzsauren Lösung von $Cu_2 Cl_2 C O$ könne die Entwickelung von Kohlensäure nicht wahr-

[1]) Elektrotechnische Zeitschrift, 1895, p. 597.

genommen werden. Eine solche Reaction existire nicht und sei von keinem Gasanalytiker je beobachtet worden. Aus der von Clemens Winkler angegebenen Gleichung:

$$Cu_2\,Cl_2\,C\,O + 4\,NH_3 + 2\,H_2\,O = 2\,Cu + 2\,NH_4\,Cl + (NH_4)_2\,C\,O_3$$

schliessen zu wollen, dass unter Umständen die vorhin angeführte Reaction 2) vor sich gehe, sei ganz ungerechtfertigt. Man dürfe nicht übersehen, dass bei der von Winkler angegebenen Reaction eine starke Affinität fördernd auf den Gang der chemischen Umwandlung wirke. Es sei dies die Affinität des Ammoniaks für Salzsäure, beziehungsweise Kohlensäure. Diese Wirkung falle selbstverständlich bei salzsauren Lösungen fort.

„Doch abgesehen" — setzt Dr. Bucherer fort — „von ihrer Unrichtigkeit als chemische Gleichung, leidet Reaction 2) an dem Hauptfehler, dass sie keine elektrochemische Gleichung ist. Kann Dr. E oder Borchers irgend eine elektrochemische Reaction aufweisen, welche im Anodenraume vor sich geht, in einer Weise, dass zu ihrem Stattfinden die Gegenwart oder Abwesenheit des Kathodenraumes vollständig gleichgiltig ist? Ist es nicht vielmehr eines der ersten Grundgesetze elektrochemischer Vorgänge, dass die energieliefernde Reaction ein durch beide Elektroden vermittelter einheitlicher Process ist; dass mit anderen Worten die Erscheinungen an Anode und Kathode einen einzigen unzertrennbaren Vorgang darstellen? Wie denken sich nun Borchers und Dr. E. den modus operandi der Stromerzeugung durch die Reaction:

$$Cu_2\,Cl_2\,C\,O + H_2\,O = Cu_2 + 2\,H\,Cl + C\,O_2.$$

„Welches sind die Vorgänge an beiden Elektroden? Oder soll etwa die für die Kathode angegebene Reaction 3)

$$Cu_2\,Cl_2 + 2\,H\,Cl + O = 2\,Cu\,Cl_2 + H_2\,O$$

mit Reaction 2) einen einheitlichen stromliefernden Process darstellen? Unmöglich, denn 3) geht ganz unabhängig von 2) vor sich und beide werden — die Unmöglichkeit von 2) beiseite gesetzt denkend — durch die Elektroden nicht so vermittelt, dass sie einen einheitlichen Process bilden. Reaction 4)

$$2\,Cu\,Cl_2 + Cu_2 = 2\,Cu\,Cl_2$$

ist im Stande, geeignetenfalls eine EMK zu liefern, die 0·1 Volt nicht übersteigt. Doch reicht sie natürlich zur Erklärung der von Borchers beobachteten EMK nicht aus. Als arithmetische Summe der von Borchers angeführten Gleichungen ergiebt sich:

$$2\,C\,O + O_2 = 2\,C\,O_2.$$

„Nach vorstehenden Erörterungen ist es wohl nicht nothwendig, besonders zu betonen, dass diese Reaction mit der Stromerzeugung absolut nichts zu thun hat.

„Robert Mond hat Combinationen untersucht, welche im Wesentlichen mit der von Borchers geprüften übereinstimmen. Die Combination:

Kohle	salzsaure Lösung von $Cu\,Cl_2$	salzsaure Lösung von $Cu_2\,Cl_2\,CO$	Kupfer

erhält Borchers, wenn er in die Lösung an der Kathode Luft einbläst, und in die Lösung des Anodenraumes Leuchtgas. Wenn Generatorgas im Anodenraum verwendet wird, bildet sich auch in dieser Lösung $Cu\,Cl_2$, weil Generatorgas immer Sauerstoff enthält. Im letzteren Falle wird eine etwas höhere EMK erzeugt, wie aus der von Mond geprüften Combination

Kohle	$Cu\,Cl_2$ in Salzsäure	Kupfer

hervorgeht, welche eine EMK von 0·4655 Volt liefert. Dass bei Verwendung von salzsaurer Lösung von Kupferchlorid höhere elektromotori-

sche Kräfte erzielt werden, stimmt ganz mit dem überein, was man aus den Gesetzmässigkeiten der Concentrationsketten folgern würde. — Mond fand für die Combination

Kohle | Salzsäure 25% | Kupfer

eine EMK von 0·6006 Volt. Die Gegenwart von CO hat bei diesen Ketten kaum einen merklichen Einfluss. Das Einblasen von Luft in beide Elektrodenräume erhöht sogar die EMK um ein Weniges . . . ."

Versuche von Barnes und Veesenmayer. H. H. Barnes jun. und E. Veesenmayer[1]) stellten Versuche an, bei welchen nach Angabe der Genannten „die von Borchers angegebene Anordnung in allen wesentlichen Punkten beibehalten und nur einzelne, durch die Art der Fragestellung bedingte Abänderungen vorgenommen wurden", die nach Ansicht der Genannten das Resultat nicht beeinflussen konnten.

„An Stelle" — sagt der Bericht — „kupferner Gefässe kamen cylindrische Batteriegläser, als Diaphragmen gewöhnliche Thonzellen zur Verwendung; als Kathode diente eine Kohlenplatte, als Anode eine solche aus Kupfer von etwa 90 cm^2 wirksamer Oberfläche. Das die Rolle des Elektrolyten spielende Kupferchlorür wurde in salzsaurer (1 Theil $Cu_2 Cl_2$; 5 Theile HCl concentrirt; 5 Theile H_2O) wie in ammoniakalischer (1 Theil $Cu_2 Cl_2$; 5 Theile concentrirte Ammoniakflüssigkeit; 15 Theile H_2O) und ausserdem in Kochsalzlösung (1 Theil $Cu_2 Cl_2$ in 30 Theilen gesättigter Kochsalzlauge) von gewöhnlicher Temperatur angewendet, während als verbrennliches Gas Leuchtgas, als Verbrennungsmittel atmosphärische Luft der Batterie zugeführt wurden.

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1895, p. 101. — The Electrician, 1895, vol. XXXIV, p. 408. — Zeitschrift für Elektrochemie, 1895, II. Jahrg., p. 17.

„Um das Eindringen der Luft in den Anodenraum möglichst zu verhindern und so der unbeabsichtigten Oxydation seines Inhaltes vorzubeugen, wurde das Glas mit einem gut paraffinirten, mit den nöthigen Durchbohrungen für Thonzelle, Gas-zu- und -Ableitung u. s. w. versehenen Kork verschlossen. Weiterhin wurde die Vorsicht beobachtet, die Luft aus dem Anodenraume vor dem Einbringen der Flüssigkeit durch Leuchtgas zu verdrängen, so dass die Flüssigkeit zu Beginn der Versuche nur wenig gefärbt war. Der Kathodenraum (Thonzelle) wurde ebenfalls nach oben abgedichtet und mit einem Gasabzugsrohr versehen, um das austretende Gas untersuchen zu können. Die Gase, Leuchtgas wie Luft, werden vor ihrer Einführung in das Element durch Behandlung mit Natronhydrat von Kohlendioxyd befreit. Zu den Strommessungen, bei welchen ein äusserer Widerstand von 60 Ohm eingeschaltet war, wurde ein empfindliches Spiegelgalvanometer und als Vergleichselement ein Daniell von 1·1 Volt benützt. Nachdem so das Ganze zusammengestellt war, wurden zunächst drei Messungen ausgeführt, und zwar:

1. Ohne dass Luft in das, wie oben erwähnt, mit Gas gefüllte Element eingeleitet wurde;

2. während Luft in den Kathodenraum und zugleich Leuchtgas an der Anode zugeleitet wurden;

3. indem Luft allein in den Kathodenraum eingeführt wurde.

Die Resultate waren folgende:

Lösungsmittel	I ohne Luft	II Luft und Leuchtgas	III Luft allein
Salzsäure	0·012	0·08	0·497 Volt
Ammoniak	0·08	0·12	0·26 „
Kochsalzlauge . . .	0·06	0·11	0·16 „

„Die unter I angegebenen Zahlen sind Maximalwerthe; im Uebrigen schwanken die Zahlen innerhalb gewisser Grenzen, indem die Geschwindigkeit der Gaszuführung von Einfluss auf den Werth derselben ist.

„In Folge des Einleitens von Luft färbten sich die Lösungen im Kathodenraume dunkel; der Frage, welche Verbindung hierbei entsteht, sind die Experimentirenden nicht näher getreten, weil die Natur dieser Verbindung für den Effect der Batterie nicht weiter in Betracht kommt. Jedenfalls findet aber ein Diffundiren der oxydirten Flüssigkeit durch die poröse Zellenwand hindurch nach dem Anodenraume statt, während die dort befindliche Flüssigkeit in der entgegengesetzten Richtung wandert."

„Wenn es nun auch gelingen sollte" — heisst es in dem Berichte weiter — „durch sehr sorgfältiges Abdichten das Eindringen von gasförmigem Sauerstoff in den Anodenraum vollständig zu verhindern, so erscheint es doch unmöglich, die Wanderung der Sauerstoff in gebundener Form enthaltenden Lösung nach aussen zu verhindern. Dort aber muss die oxydirte Flüssigkeit, falls nicht vorher eine Reduction durch das in den Anodenraum eintretende Leuchtgas stattfindet, mit dem metallischen Kupfer in Berührung kommen. Dass aber dann das Kupfer reducirend wirkt, beziehungsweise angegriffen wird, ist ohneweiters einleuchtend.

„In der That zeigten nun die Kupferplatten nach jedem Versuche eine merkliche Gewichtsabnahme. Inwieweit dabei der Kupferverbrauch der Stromabgabe proportional war, liess sich nicht ermitteln; es ist aber nicht zweifelhaft, dass ein Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen stattfindet. Nur einmal zeigte sich beim Liegenlassen einer Kupferplatte in einer concentrirteren Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure (also nicht in einem Element) eine Gewichtszunahme der

Kupferplatte, als deren Ursache sich aber nachträglich ein leicht entfernbarer Ueberzug, der aus einer salzartigen Verbindung bestand, erwies.

„Schliesslich wurden noch, um einen klareren Einblick in die Vorgänge im Element zu gewinnen, die aus der Batterie austretenden Gase auf einen Gehalt an Kohlendioxyd untersucht, indem sie durch Kalkwasser geleitet wurden. Die Gase erwiesen sich während der ganzen Versuchsdauer stets als vollkommen frei vom Kohlendioxyd.

„Beim Arbeiten mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wurde der flüssige Inhalt der Batterie nach Beendigung des Versuches in der Kälte mit Salzsäure übersättigt. Hierbei war keine Gasentwickelung zu bemerken, doch lassen es die Experimentirenden dahingestellt, ob nicht doch Ammoniumcarbonat vorhanden war, indem geringe Mengen von Kohlendioxyd auf diesem Wege bei der grossen Flüssigkeitsmenge sich nicht nachweisen lassen."

Der Bericht schliesst mit folgenden Worten: „Auf Grund dieser Beobachtungen können wir mit aller Bestimmtheit behaupten, dass in der Batterie unter den angegebenen Bedingungen weder eine direkte noch eine indirekte Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd stattfindet, wenn man saure oder Kochsalzlösung verwendet."

Dr. Borchers[1]) antwortete hierauf Folgendes: „Ohne in Zweifel ziehen zu wollen, dass die Versuche mit aller Sorgfalt ausgeführt worden sind, sind die Herren Experimentatoren in ihren Schlussfolgerungen entschieden zu weit gegangen.

„Eine Grundbedingung für die Stromerzeugung auf chemischem Wege ist die Trennung der Anodensubstanz von ihrem Oxydations-, beziehungsweise Lösungsmittel. Wenn die Experimentatoren also

---

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, II. Jahrg., 1895, p. 18. — Zeitschrift für angewandte Chemie, 1895, p. 191.

sahen: „dass ein Diffundiren der oxydirten Flüssigkeit durch die poröse Zellenwand hindurch nach dem Anodenraume stattfand", so mussten sie sich von vornherein sagen, dass ein derartiges Element das erwartete Resultat nicht geben konnte. Sollte es sich nun bestätigen, dass Kupferlösungen gegen alle porösen Diaphragmen das von B. und V. beobachtete Verhalten zeigen, so wäre durch diese Versuche nur erwiesen, dass sich Apparate mit porösen Diaphragmen für solche Elemente nicht eigneten. Die in Fig. 11 und 12 von mir vorgeschlagenen, aber noch nicht benützten Apparate würden dann einer Modification bedürfen."

„Aber auch diesen Beweis" — sagt Dr. Borchers weiter — „haben B. und V. noch so lange nicht geliefert, bis sie nicht verschiedene Diaphragmen untersucht haben. Ein Gegenbeweis ist gewissermaassen schon durch eine Untersuchung von Tatlow (s. p. 135) geliefert. Derselbe hat, veranlasst durch meinen Bericht, ein Element zusammengestellt, welches Kupferchlorid- und Kupferchlorürlösung, getrennt durch eine poröse Scheidewand enthielt, und trotz der Anwendung von zwei Kohlenelektroden 0·2 Volt lieferte. Beim Einleiten von Kohlengas oder beim Einrühren von Petroleum in das Kupferchlorür stieg die elektromotorische Kraft auf 0·36 Volt. Es giebt also augenscheinlich Diaphragmen, welche Kupferchlorid- und Kupferchlorürlösungen getrennt zu halten im Stande sind. Weitere Untersuchungen werden ja Aufklärung auch über diese Punkte bringen."

„Die Behauptungen von B und V." — schliesst Dr. Borchers — „sie hätten in allen wesentlichen Punkten die von mir angegebenen Anordnungen beibehalten, beruht auf einem Irrthum. Mein Originalbericht weiss betreffs der Scheidewände in dem von mir benützten Apparate nur von Glaswänden zu erzählen, die nicht ganz auf den Gefässboden reichten. Ich leitete also den U-, beziehungs-

weise ⫼-förmigen Flüssigkeitsäulen an ihren Enden die Gase zu. Die Luft wurde in die hohle Kohlenelektrode eingeführt; das Kohlenoxyd, beziehungsweise das schliesslich der Bequemlichkeit wegen benützte Leuchtgas wurde durch die in der Zeichnung (Fig. 10) wesentlich zu lang dargestellten Kupferrohre in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche der anderen Apparatschenkel eingeleitet . . . ."

Barnes und Veesenmayer[1]) erwiderten hierauf: „Zu den obigen, die Kernfrage nicht berührenden Ausführungen haben wir zu bemerken, dass bei unseren Versuchen die Anodensubstanz durch die Thonzelle jedenfalls besser gegen das Oxydations-, beziehungsweise Lösungsmittel geschützt war, als dies bisher in dem von Borchers benützten, aus unten communicirenden Abtheilungen bestehenden Apparat der Fall war. Dass wir keine quantitativen Untersuchungen ausgeführt haben, nachdem festgestellt war, dass keine CO_2 entsteht und die Kupferplatte angegriffen wurde, bedarf keiner besonderen Begründung. Ganz besonders möchten wir aber hervorheben, dass wir in den bisherigen Veröffentlichungen von Borchers keine Angaben haben finden können, aus welchen hervorgeht, dass die Abgase auf einen Gehalt an CO_2 untersucht worden sind. So lange aber der Nachweis aussteht, dass in dem Element thatsächlich CO_2 gebildet wird, sehen wir unsere Behauptungen als nicht widerlegt an. Was schliesslich die Versuche von Tatlow betrifft, so sind dieselben unter principiell verschiedenen Bedingungen ausgeführt und können daher zur Entscheidung der vorliegenden Frage unseres Erachtens auch nicht herangezogen werden . . . ."

Kann Kohle bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure verbrennen? Dr. Vogel macht darauf aufmerksam,[2]) dass in der Debatte über die Um-

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1895, p. 192.
[2]) Elektrotechnische Zeitschrift, 1895, p. 556.

wandlung der chemischen Energie der Kohle in elektrische, frühere Arbeiten über diesen Gegenstand zu wenig berücksichtigt worden seien. Weder das Problem, die potentielle Energie der Kohlen besser, besonders auf elektrischem Wege auszunützen, sei neu, noch habe es an Bearbeitungen des Problems gefehlt. Vogel weist auf die Arbeit der italienischen Forscher A. Bartoli und G. Papasogli[1]) hin. Dieselben fanden, dass sich Kohle in Natron- oder Kalilauge gegen Platin wie ein elektronegatives Element verhielt und eine EMK von 0·1 bis 0·18 Volt ergab. In Hypochloriden erhielten sie bei der kalten Verbrennung 0·4 bis 0·55 Volt. Dabei wurde die Kohle in Form von reiner Retortenkohle oder von natürlichem, reinen Graphit angewendet. Was aber Dr. Vogel das Wesentlichste für die vorliegende Frage zu sein scheine, ist, dass das Product der elektrischen Verbrennung, um sich so auszudrücken, keineswegs Kohlensäure oder auch Kohlenoxyd war, sondern vielmehr eine Oxydationsstufe der Körper, welche die beiden Forscher bei elektrolytischen Versuchen erhalten hatten, der Mellitsäure und anderer Benzocarbonsäuren, wenn Retorten- oder Holzkohle auf nassem Wege verbrannte, oder Graphitsäure bei Anwendung von Graphit. Es scheine darum zum mindesten sehr fraglich, ob überhaupt die Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, auch durch Sauerstoff in statu nascendi, vollständig erfolgen könne.

Schlusswort. Wir können nunmehr zum Schlusse der Controverse übergehen. Bei dem ausserordentlichen Interesse, welches das Borchers'sche Element in Fachkreisen erregte, haben wir es für unumgänglich gehalten, alles was darüber

[1]) Die von Dr. Vogel bei dieser Gelegenheit angegebene Literatur ist: Nuovo Cimento (3), Bd. 12 (1882), p. 141. Ferner Nuovo Cimento (3), Bd. 8 (1880), p. 278; Bd. 18 (1881), p. 204, 228, 274; Bd. 11 (1882), p. 215 etc.

gesagt wurde, hier anzuführen, und zwar umsomehr als sowohl die Argumente Borchers', sowie diejenigen seiner Gegner Anspruch auf unser ungetheiltes Interesse haben. Das Schlusswort gebührt dem Erfinder des so vielfach umstrittenen Elementes. Dasselbe findet sich in dem von Nernst-Borchers herausgegebenen „Jahrbuch der Elektrochemie".[1]) Hier heisst es: „Ueber den Ersatz der metallischen Lösungselektroden in galvanischen Elementen durch Kohle oder Kohlengase ist im Anschluss an die vorigjährigen Verhandlungen der deutschen elektrochemischen Gesellschaft noch viel geschrieben worden. Es sind besonders einige Gegner des Borchers'schen Elementes aufgetreten, welche aus Versuchen oder mathematischen Speculationen auf die Unbrauchbarkeit desselben schliessen zu müssen glauben. Ueber die Vorgänge in diesem Elemente sind bis jetzt nur Ansichten, aber keine endgiltigen Beweise bekannt geworden. Zum Theile drehte sich der Streit thatsächlich um des „Kaisers Bart". Mit Rücksicht darauf, dass die in verschiedenen Zeitschriften geführte Polemik bisher keine Entscheidung herbeigeführt hat, dass Borchers vielmehr den eingeschlagenen Weg noch immer für richtig hält und weitere Resultate seiner Untersuchungen, die wohl im Jahre 1896 zu erwarten sind, zusagt, mögen Interessenten auf die diesbezüglichen Veröffentlichungen verwiesen sein."[2])

* * *

Dieser kurzen und bündigen Erklärung lässt sich wohl schwer etwas beifügen. So lange Bor-

[1]) „Jahrbuch der Elektrochemie", II. Jahrg. 1896, p. 41.

[2]) Veröffentlichungen von Reed, Robert, Mond, Häussermann, Barnes und Veesenmayer, Bucherer, Quincke. Die Artikel finden sich in den Zeitschriften: Electrician, Electrical World, Zeitschrift für angewandte Chemie, Journal of the Franklin Institute, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure vom Jahre 1895; Referat der meisten dieser Artikel nebst Entgegnungen von Borchers in Jahrgängen I und II der Zeitschrift für Elektrochemie.

chers nicht mit seinen angekündigten Veröffentlichungen hervorgetreten ist, muss der Streit ruhen.

Wir können nunmehr wieder zu dem Ausgangspunkte dieses Capitels, zu den von Ostwald skizzirten Grundbedingungen für das Sauerstoff-Kohleelement, zurückkehren. Daselbst heisst es: „Ein solches Element würde genau denselben chemischen Process zeigen wie ein gewöhnlicher Ofen; auf der einen Seite würde Kohle eingeschüttet werden, auf der anderen Seite müsste Sauerstoff zugeführt werden und Kohlensäure würde als Product der Wechselwirkung entweichen . . . ." Die Borchers'sche Lösung des Problems setzt aber eine vorhergehende *Vergasung* der Kohle, also eine Complication voraus, die in vielen grossen und umständlichen Apparaten ihren Ausdruck fände, während das vorgesteckte Ziel doch ein, dem allgemein gebräuchlichen Volta'schen Element ähnlicher, einfacher Apparat sein soll. Die Kohle soll in demselben, gleich dem Zink, als oxydirbare Elektrode, und zwar so direct wie möglich, in Anwendung kommen.

Kann Kohle Ionen bilden? Ist nun die Kohle bei gewöhnlicher Temperatur oxydirbar? Kann sie bei gewöhnlicher Temperatur als Lösungselektrode angewandt werden? Dieser von Dr. Vogel gestreiften Frage hat unter Anderen auch Dr. Coehn nahe zu treten gesucht.[1]) Er meint, es sei bisher nicht versucht worden, Kohleionen in den Bereich des Faraday'schen Gesetzes zu ziehen. „Gelänge dies" — führt er in einem vor der Berliner Physikalischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage[2]) aus — „so würde das Problem der directen Elektricitätsgewinnung aus Kohle seine einfachste Lösung finden können durch Construction eines Elementes, dessen positive Elektrode

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie Nr. 25, 1896, p. 541.
[2]) Sitzung vom 14. Februar 1896.

Kohle wäre, und ferner würde sich der organischen Chemie damit die Aussicht öffnen, Kohlenstoff in organische Substanzen auf elektrolytischem Wege einführen und sie ebenso davon befreien zu können."

Bei dem Versuche, die Frage zu beantworten, ob Kohle Ionen zu bilden vermöge, ist Dr. Coehn von einer Beobachtung ausgegangen, welche Bartoli und Papasogli mittheilen: dass nämlich bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Kohleelektroden eine Antheilnahme der Kohleanode an dem elektrolytischen Vorgange eintritt, derart, dass an einer solchen Anode neben Sauerstoff noch Kohlenoxyd und Kohlensäure erscheinen. Dr. Coehn versuchte nun, die in Betracht kommenden Factoren: Concentration, Temperatur und Stromdichte so zu variiren, dass an der Anode überhaupt kein Sauerstoff mehr, sondern lediglich die Verbrennungsproducte der Kohle auftreten würden. Es gelang dem Experimentator dabei nicht, Kohlensäure oder Kohlenoxyd allein zu erhalten, wohl aber ein Gemisch beider, welches nur mehr 1% Sauerstoff enthielt. In demselben waren bis zu 70% Kohlensäure und etwa 30% Kohlenoxyd.

Bei diesen Versuchen schien es Coehn, dass in niederen Temperaturen eine Disaggregation der Kohle stattfände, wobei suspendirte Kohletheilchen in der Säure sich zeigten. In höheren Temperaturen fand eine solche Disaggregation der Kohle nicht statt, dagegen trat eine deutliche Färbung der Säure ein. Zuerst gelb und bei längerer Versuchsdauer dunkelroth und rothbraun.

War dies eine durch den Strom erfolgte Lösung der Kohle — dachte sich Coehn — so war darin die Kohle vermuthlich in Form von Ionen enthalten, d. h. in einer von der Richtkraft des Stromes beeinflussbaren Form. Eine solche Lösung sollte denn auch geeignet sein, Kohle, da diese Wasser nicht zersetzt, an die Kathode wieder ab-

zugeben. Wurde also unter Beibehaltung der Kohleanode eine Kathode aus Platin in dieser Lösung verwendet, so schlug sich auf derselben Kohle gleichwie ein Metall nieder. Dabei zeigte die äusserst glatt und dicht auftretende Kohle zuerst prachtvoll die Farben dünner Blättchen, um später schwarz graphitisch zu erscheinen. Die Versuche, Lösung und Niederschlag zu erhalten, ergaben die gleichen Resultate bei Anwendung verschiedener Kohlensorten als Anoden. Insbesondere fanden Verwendung geschliffene Naturkohle und homogene Bogenlampenkohle. Auch mit Hochofencoaks wurden die Versuche durchgeführt.

„Es könnte nun" — sagt Coehn — „die Vermuthung auftauchen, dass der Niederschlag Metall war, welcher etwa aus Verunreinigungen der Kohleanoden herrühren mochte. Dass der Niederschlag wirklich Kohle war, wurde zunächst durch sein Verhalten gegen Säuren erwiesen. In Salzsäure zeigte er sich unangreifbar, in kochender Salpetersäure war er in Spuren löslich, was an die colorimetrische Kohlenstoffprobe im Stahl erinnert. In der Flamme verflüchtigten sich selbst stärkere Niederschläge sofort und vollständig. Endlich wurde noch der direkte Beweis in der Art geführt, dass die niedergeschlagene Kohle auf die bekannte Weise, wie man den Kohlenstoff des Eisens bestimmt, durch Chromsäure oxydirt und die entstandene Kohlensäure von Natronkalk absorbirt und gewogen wurde. Ferner wurden eine Anzahl Elementaranalysen ausgeführt, welche neben Kohlenstoff stets noch Wasserstoff ergaben; der Rest ergänzte — als Sauerstoff berechnet — den gefundenen Wasserstoff zu Wasser."

„Entweder also" — folgert Coehn — „war neben Kohlenstoff ein festes leitendes Kohlehydrat abgeschieden, oder aber es haftete dem abgeschiedenen Kohlenstoff eine Art Krystallwasser mit grosser Zähigkeit an. Dem Wasser-

gehalt entsprach auch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Tropft man diese auf den Niederschlag, welcher noch die Farben dünner Blättchen zeigt, so tritt augenblicklich eine Auflockerung und Schwarzfärbung des Niederschlages ein, welche an das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure gegen Kohlehydrate erinnert. Die Natur der Lösung bedarf näherer Untersuchung. Bemerkt sei, dass einige Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von Kohlehydraten spricht. Fehling'sche Lösung wird schwach, aber unzweifelhaft reducirt."

Aus den obigen Versuchen zieht nun Coehn die Schlussfolgerungen:

Es ist möglich, auf elektrolytischem Wege eine Lösung von Kohle herzustellen.

Aus einer solchen Lösung ist Kohle als Kation abscheidbar.

Element mit Lösungselektrode aus Kohle. Nach Beendigung der vorhin erwähnten Versuche erschien es Coehn von Interesse, zu versuchen, ob sich ein Element construiren liesse, dessen Lösungselektrode aus Kohle bestände. „Es handelte sich nur mehr darum, der Kohle eine noch elektronegativere Elektrode gegenüber zu stellen. Jenseits der Kohle stehen am negativen Ende der Spannungsreihe noch die Superoxyde." Dr. Coehn verwendete Bleisuperoxyd,[1]) und zwar in der Form einer geladenen Accumulatorplatte. Er stellte diees einer Kohle in Schwefelsäure entgegen, und meinte nun — unter den vorher gefundenen Bedingungen von Concentration, Temperatur etc. — ein Element constituirt zu haben, dessen Lösungselektrode die

[1]) Der Gedanke, die negative Elektrode eines galvanischen Elementes durch Anwendung von Bleisuperoxyd wirksamer zu machen, wurde von A. de la Rive im Jahre 1843 gefasst. Siehe: „De l'action chimique d'un seul couple voltaïque et des moyens, d'en augmenter la puissance". Annales de Chimie et de Physique, 1843, III, tome 8, p. 36.

Kohle bildete. Das Element war in solcher Zusammenstellung im Stande, einen starken und constanten Strom zu liefern; es zeigte, durch einen äusseren Widerstand von 100 Ohm geschlossen, die Spannung von 1·03 Volt.

„Es entsteht hier die Frage" — sagt Coehn schliesslich — „ob überhaupt ein Antheil und welcher Antheil an der Stromentwickelung den Vorgängen an der Kohle zufällt. Auch Platin in Schwefelsäure einer Bleisuperoxyd-Elektrode gegenüber gestellt, zeigt eine Wirkung auf das Galvanometer im selben Sinne wie Kohle. Bis zu einer sichtbaren Sauerstoffentwickelung am Platin kommt es jedoch dabei nicht. Sobald das Platin mit Sauerstoff beladen ist, wird die Wirkung auf das Galvanometer verschwindend klein. Würde die Kohle ebenfalls nur als unlösliche Anode wirken, so müsste der Vorgang hier wie dort mit wachsender Sauerstoffbeladung zu Ende gehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Stromübergang währt bis die Platte entladen ist. Eine frisch geladene Bleisuperoxydplatte an Stelle der entladenen stellt wieder einen Stromübergang in der früheren Stärke her."

Aus obigen Versuchen folgert Coehn:

„Es lässt sich ein Element herstellen, dessen Lösungselektrode aus Kohle besteht."

Besprechung der Coehn'schen Versuche. Die von Coehn als Ergebniss seiner Forschungen angesprochenen Resultate konnten nicht verfehlen, das lebhafteste Interesse wachzurufen. Wir halten es daher für nothwendig, die hierüber verlautbarten Aeusserungen der Fachkritik ebenfalls hier anzuführen. Vor allem sei erwähnt, dass bei einem zweiten Vortrage, welchen Coehn im Berliner Elektrotechnischen Verein[1]) über den-

[1]) Sitzung vom 24. Februar 1896. — Elektrotechnische Zeitschrift, 1896, p. 190.

selben Gegenstand hielt, Weber den Vortragenden fragte, ob es nicht möglich gewesen sei, das elektrochemische Aequivalent der Kohle bei der Niederschlagung festzustellen. Es wäre in der That wünschenswerth zu wissen, welche Werthigkeit die Kohle in dieser Form hat, nachdem es bekannt sei, dass sie verschiedene Werthigkeiten besitze.

Hierauf antwortete Coehn, er habe sich diese Frage vorgelegt, hätte dieselbe aber noch nicht beantworten können. Niemals habe er Kohle allein erhalten können, wie man Kupfer aus Kupfersulfatlösung erhält, sondern neben Kohle sei stets noch Wasserstoff aufgetreten. „Nun werde ich freilich" — sagt Coehn weiter — „aus Wasserstoff plus Kohle das elektrochemische Aequivalent der Kohle bestimmen können. Den umgekehrten Weg versuchte ich zuerst einzuschlagen, es aus den Wirkungen der Anode, immer unter gleichzeitiger Einschaltung eines Silbervoltameters, zu bestimmen. Aber hier war es noch schwieriger, zu einem Resultat zu gelangen, weil drei Wirkungen zusammentraten: einmal die Bildung von Kohlenoxyd, zweitens die von Kohlensäure und endlich die Bildung der Lösung; die drei zusammen ergeben die Faraday'sche Menge. Aus den Wirkungen an der Kathode wird sich die Frage wohl eher beantworten lassen . . . ."

Wir können nun übergehen zu der Beurtheilung, welche Coehn's Veröffentlichung in der Fachliteratur gefunden und beginnen mit der Meinung einer der angesehensten Fachzeitschriften Deutschlands. Die *„Elektrotechnische Zeitschrift"* [1]) schreibt über die Coehn'schen Versuche Folgendes: „Ein neuer Vorschlag zur Lösung der wichtigen Aufgabe, *ein galvanisches Element zu bauen, welches Kohle verzehrt,* ist das Ergebniss einer Untersuchung von Dr. Coehn. Den Ausgangspunkt der Untersuchung

[1]) Jahrgang 1896, Heft 11, p. 167.

bildet eine Thatsache, welche schon von vielen Elektrochemikern beobachtet, bisher aber immer nur sehr störend empfunden wurde, wenn es sich darum handelte, elektrolytische Processe mit einer unlöslichen Anode auszuführen. Die hierzu meistens benützte Kohle war nämlich unter dem Einflusse des Stromes durchaus nicht in allen Flüssigkeiten genügend widerstandsfähig. Vielmehr zerfiel sie, wie dies u. A. schon Bunsen bei der Elektrolyse von Salzsäure beobachtete, und in manchen Flüssigkeiten bildete sich hierbei eine den Elektrolyten braunfärbende Lösung. In Schritt für Schritt vorwärts gehenden und genau geordneten Versuchen konnte nun Dr. Coehn feststellen, wie die Bedingungen sein müssen, damit die Kohle sich unter Oxydation, d. h. so löst, dass nur Kohlensäure oder Kohlenoxyd an der Anode entstehen. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure, welche ebenfalls von bestimmter Concentration sein muss. Es gelang nun weiter, die an der Anode gelöste Kohle aus derselben Lösung an der Kathode niederzuschlagen. Damit ist bewiesen, dass die Kohle oder eine aus ihr entstandene Verbindung bei dem Transport der Elektricität durch die Flüssigkeit hindurch eine wesentliche Rolle spielt. Um ein Element herzustellen, welches auf der Verbrennung der Kohle beruht, muss der dazu nöthige Sauerstoff an der Kathode zugeführt werden. Dies geschieht durch Verwendung von Bleisuperoxyd als Kathode. Das so aus Kohle, verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd gebildete Element hat eine EMK von 1·03 Volt; es arbeitet in der Weise, dass an der Anode Kohle zu Kohlenoxyd und Kohlensäure verbrennt, während an der Kathode Bleisuperoxyd zu metallischem Blei reducirt wird."

„Auf die Bedeutung" — sagt die „Elektrotechnische Zeitschrift" weiter — „welche die Herstellung eines praktisch brauchbaren Elementes ähnlicher

Art für die Technik haben würde, sei hier nochmals kurz hingewiesen. Bekanntlich ist das Problem schon sehr alt; schon zur Zeit, als man die Dynamomaschine noch nicht kannte, stand es im Vordergrund des allgemeinen Interesses; mit der Erfindung der Dynamomaschine verschwand es eine Zeit lang von der Tagesordnung. Als aber diese und die Elektromotoren so weit verbessert wurden, dass sie die Umsetzung von Elektricität in mechanische Arbeit mit einem Nutzeffect von über 90% leisteten, tauchte von neuem die Frage auf, ob es nicht besser sei, Elektricität in einem Elemente aus Kohle zu gewinnen, und diese im Elektromotor in Arbeit umzusetzen, anstatt letztere mit Hilfe von Dampfmaschinen zu erzeugen, welche nicht mehr als höchstens 20% der in der Kohle enthaltenen Verbrennungswärme auszunützen vermögen. Am meisten Aehnlichkeit hat der Vorschlag von Coehn mit einer von Bartoli und Papasogli empfohlenen Zusammenstellung, welche Kohle und Platin in einer Lösung von Natronlauge gegenüberstellten. Indessen erzielten diese nur elektromotorische Kräfte von 0·2 bis 0·3 Volt, so dass das neue Element mit 1·03 Volt einen ganz wesentlichen Fortschritt aufweist.

„Gleichwohl lässt sich aus den zur Zeit vorliegenden Angaben noch nicht übersehen, ob sich die Neuerung zu einer praktisch brauchbaren Lösung des oben erwähnten Problems ausbauen lässt. Hierzu wäre es nothwendig zu wissen, welcher Bruchtheil der erzeugten elektrischen Energie aus chemischen Quellen fliesst und welcher auf Kosten der Umgebungstemperatur erzeugt wird. Dies würde sich auf Grund der von Helmholtz gegebenen Theorie durch Messung des Temperaturcoëfficienten der EMK feststellen lassen.

„Auch ist zu berücksichtigen, dass an der Kathode ein verhältnissmässig kostbares Material, Bleisuperoxyd, zur Anwendung kommt. Würde es

gelingen, diesen Stoff durch ein in der Natur unmittelbar gegebenes Oxyd, wie z. B. Eisenoxyd zu ersetzen, dessen Reduction ein an sich verwerthbares Endproduct liefert, so würde dies die praktischen Aussichten der neuen Zusammenstellung wesentlich steigern. Wir hätten alsdann einen Vorgang, bei welchem, ähnlich wie in den Hochöfen, ein Metalloxyd mit Kohle zu reinem Metall reducirt wird, wobei aber die bei der Oxydation der Kohle frei werdende Energie in Elektricität umgesetzt wird. Es ist kaum zweifelhaft, dass diejenige Anordnung, welche uns eine endgiltige Lösung des viel umstrittenen Problems bringen wird, sich in ihren Grundzügen dem zuletzt erwähnten Arbeitsgang anschliessen wird.

„Dr. Coehn hat in der Darstellung seiner Untersuchungen den grösseren Werth auf die theoretische Seite der Frage gelegt. In dieser Hinsicht hat er zweifellos mehr geleistet als seine bisherigen Vorgänger. Dass sich die Kohle unter Umständen an der Anode auflöst, war, wie schon erwähnt, schon lange bekannt und u. A. auch von Bartoli und Papasogli festgestellt worden. Die Bedingungen aber, unter welchen nur Auflösung von Kohle, ohne Bildung von freiem Sauerstoff eintritt, sind von Coehn zum erstenmale klargelegt. Auch hier taucht eine ganze Reihe von neuen Fragen auf. Welche Verbindung der Kohle ist es, die den braungefärbten Elektrolyten liefert?[1]) In welche Ionen spaltet sie sich unter dem Einflusse des Stromes? Noch ist es ja

[1]) Es mag vielleicht nicht uninteressant sein, eine Arbeit von C. J. B. Karsten nachzulesen, die in den Abhandlungen der physikalischen Classe der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1822 und 1823 enthalten ist. Bei seinen Nachforschungen über die Verbindung des Eisens mit Kohle wies Karsten zu wiederholtenmalen nach, dass sich Kohle in den Säuren löse, dieselben bald braunroth, bald roth färbe, und sich in Blättchenform als Graphit oder als rothbraunes Pulver niederschlage.

zweifelhaft, ob die Kohle selbst in der Lösung wandert, oder ein zusammengesetzteres Ion, welches ja immerhin die beobachteten Endproducte liefern könnte. Besonders interessant ist natürlich auch die Frage, wie sich die an der Anode aufgelösten Gewichtsmengen von Kohle, beziehungsweise der Verbrauch an Sauerstoff bei der Bleisuperoxydkathode, oder die an einer Platinkathode niedergeschlagenen Kohlengewichte zum Faraday'schen Gesetze verhalten. Abgesehen von dem Urtheil über die Ausbeute des ganzen Vorganges müsste sich hieraus ein Schluss ergeben auf das elektrochemische Aequivalent, welches der Kohle bei dieser Art von Vorgängen zukommt. Bekanntlich tritt der Kohlenstoff sowohl vierwerthig als sechswerthig auf. Gelingt es, diejenige Form, in welcher er sich zum Träger der Elektricität machen lässt, genauer festzustellen, so wird dies für die organische Chemie von einer vorläufig noch gar nicht übersehbaren Tragweite sein. Bisher hat die Elektrochemie auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen nur ganz vereinzelte Erfolge aufzuweisen, welche meist rein empirisch gefunden waren, daher weitere Schlussfolgerungen nicht zuliessen. Nirgends aber ist der Grundsatz eclatanter zu Tage getreten, dass nur rationelles Arbeiten weitgehende Erfolge zeitigt, als in der organischen Chemie. Einen ersten Schritt in dieser Richtung scheint Dr. Coehn gethan zu haben . . . ."

Dr. F. Vogel[1]) bemerkte zu den Coehn'schen Versuchen Folgendes: „Als freies, wirkliches Ion sei allerdings Kohle noch nicht in den Bereich des Faraday'schen Gesetzes gezogen worden, das habe aber auch Coehn bei Anwendung wässeriger Lösungen nicht fertig gebracht. Wohl aber sei Kohlenstoff als inhärenter Theil von Ionen seit verhältnissmässig langer Zeit elektrolytisch und

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, II. Jahrgang, 1896, p. 581.

unter Berücksichtigung des Faraday'schen Gesetzes behandelt worden, und nur ein Bestandtheil eines Ions sei der Kohlenstoff bei Coehn gewesen, denn die Elementaranalyse habe immer Wasserstoff und Sauerstoff neben Kohlenstoff ergeben. Ueber die Giltigkeit des Faraday'schen Gesetzes für Kohlenstoffverbindungen vergleiche man u. a. die Untersuchungen von Ch. Matteucci über die Elektrolyse für Benzonsäure. Es gehe eben aus der eben genannten Arbeit bei Besprechung der Elektrolyse der Pflanzenbasen hervor, dass sich Kohlenstoff *im* Kation (und nicht wie Coehn sage *als* Kation) abscheide. Ebenso haben v. Babo und W. G. Brande Pflanzenbasen mit demselben Ergebniss untersucht."

Dr. Vogel hält es für bedauerlich, dass Coehn nicht Analysen seines Niederschlages auf dem Platinblech, welchen er seines Wissens zuerst aus den Reactionsproducten der Kohlenanoden erhalten habe, veröffentliche. Ebenso bedauerlich sei es, dass Coehn, wie es scheine, gar keine Analysen des Disaggregationsproductes der Kohle bei niederen Temperaturen und der Substanzen in der rothbraunen Lösung überhaupt vorgenommen habe. „Ueber die Zusammensetzung der erhaltenen Stoffe" — sagt Dr. Vogel weiter — „war bekanntlich eine Controverse zwischen Bartoli und Papasogli einerseits und Millet andererseits entstanden, zu deren Klärung Herr Coehn hätte beitragen können. Die Reactionsverhältnisse an der Anode können noch complicirter sein, als sie Herr Coehn erhalten hat; z. B. wollen Bartoli und Papasogli aus Phosphorsäurelösung einen Körper erhalten haben, den sie Phosphomellogen nennen. Vorsicht in Deutung und Analysen der Producte sind daher unerlässliche Bedingungen für solche Arbeiten."

„Auch die Erzeugung elektrischer Energie aus Kohle in wässerigen Lösungen" — sagt Dr. Vogel weiter — „ist Bartoli und Papasogli bereits ge-

lungen, aber das muss hervorgehoben werden, dass Herr Coehn bessere Resultate in Bezug auf die EMK erzielt hat, in Folge des Umstandes, dass er der Kohle in Schwefelsäure eine formirte Accumulatorenelektrode gegenüber gestellt hat, welche Sauerstoff abgiebt und alsdann durch den Elektrolyten sendet."

Schliesslich giebt Dr. Vogel den Ergebnissen der Untersuchung Coehn's in Verbindung mit anderen Versuchen folgende Fassung: „1. Es ist bisher noch nicht gelungen (und sehr unwahrscheinlich), Kohle auf elektrolytischem Wege in Lösung zu bringen. — 2. Kohle ist bisher aus einer Lösung von Kohlenstoffverbindungen nicht als Kation abgeschieden worden, sondern nur als inhärenter Theil eines Kations. Das Faraday'sche Gesetz hat sich, wenn auch Kohle allein weder Kation noch Anion sein konnte, bestätigt gefunden. — 3. Elemente herzustellen, deren Lösungselektrode aus Kohle besteht, ist Bartoli und Papasogli gelungen und durch Coehn verbessert worden."

C. J. Reed[1]) liest aus Coehn's Versuchen Folgendes heraus: Die von Coehn beschriebene Lösung enthält bloss Kohlenstoffverbindungen, wie: Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Kohlehydrate und Kohlenwasserstoffe. Eine solche Lösung könnte aber nicht als jene verstanden werden, welche Dr. Coehn meine, wenn er von der Auflösung von Kohle in einer Flüssigkeit, bei Lieferung von Ionen, spreche. Die erwähnten Kohlenstoffverbindungen seien bekannte Kohlen-„Lösungen", keineswegs aber Elektrolyte, aus welchen Kohlenstoff durch Elektrolyse abgeschieden werden könne.

Ferner glaubt Reed aus den Coehn'schen Mittheilungen folgern zu müssen, dass der erhaltene Niederschlag keineswegs Kohle, sondern ein Kohle-

[1]) Reed: „Electricity Direct from Carbon." Electrical World, 1896, vol. XXVII, p. 453.

hydrat war, d. h. eine Verbindung von Kohle mit Sauerstoff und Wasserstoff in der Proportion, in welcher diese sich zu Wasser verbinden. Dieser Niederschlag konnte auch ein Oxydationsproduct seiner „löslichen Elektrode" sein.

Schliesslich meint Reed, dass Dr. Coehn nicht einmal angegeben habe, ob der erwähnte Kohlehydratniederschlag mit einer Kohlenstoffanode erzielt worden war. Er habe aus verschiedenen Kohlensorten hergestellter Anoden erwähnt, dieselben enthielten aber sämmtlich Kohlenwasserstoffe, welche sich zu Kohlehydraten oxydiren können. Bituminöse Kohlenwasserstoffe könnten durch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. (welche alle in der Coehnschen Lösung vorhanden sein konnten) auch ohne elektrolytische Wirkung leicht zu Kohlehydraten oxydirt werden

Dass Dr. Coehn seine Versuche mit der „direkten Elektricitätsgewinnung aus Kohle" in Verbindung brachte, veranlasst Reed zu folgenden Reflexionen: „Unbeschadet des Vorhergesagten, wollen wir voraussetzen, es sei Dr. Coehn gelungen, auf elektrolytischem Wege eine Lösung von Kohle herzustellen, in welcher sich der Kohlenstoff in Form von Ionen befinde, dass er ferner aus einer solchen Lösung auf elektrolytischem Wege Kohle als Kation abgeschieden habe, und dass er schliesslich ein Element hergestellt habe, dessen Lösungselektrode aus Kohle bestehe. Was hat das alles aber mit der direkten Elektricitätsgewinnung aus Kohle zu schaffen? Ist es nicht vielmehr eine galvanoplastische Niederschlagung von Kohle zu nennen? Wie kann bei Befolgung der Coehn'schen Methode elektrische Energie aus Kohle gewonnen werden?

„Es ist ein besonderer Vorgang, Kohle mittelst elektrischer Energie oder mittelst eines anderen kräftig oxydirend wirkenden Agentiums zu oxydiren; durch spontane Oxydation von Kohle aus derselben elektrische Energie zu gewinnen, ist aber

eine ganz verschiedene Sache. Man kann mittelst Elektrolyse Platin und Gold oxydiren, aber niemand würde daran denken, aus der spontanen Oxydation dieser Metalle elektrische Energie gewinnen zu wollen. Es ist dies undurchführbar; bei niederen Temperaturen können diese Metalle nur bei Zuhilfenahme der kräftigsten oxydirenden Agentien oxydirt werden. Was aber für Gold und Platin gilt, gilt ebenso gut für Kohle. Bei niederen Temperaturen ist dieselbe eines der elektronegativsten Elemente, welches für Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod u. s. w. keine wie immer geartete Affinität besitzt. Bloss bei hohen Temperaturen erlangt Kohle chemische Affinität. Dann wird sie hoch elektropositiv . . . ."

„Es ist" — sagt Reed weiter — „ein immer häufiger werdender Irrthum anzunehmen, ein Voltmeter sei dann ein Indicator direkt aus Kohle gewonnener Energie, wenn eine seiner Klemmen mit einer Kohlenelektrode verbunden wird. Man möge sich nur vor Augen halten, dass, wenn von zwei Elektroden irgendwelcher Grösse oder Beschaffenheit jede derselben mit einem verschiedenen Elektrolyten, und die zwei Elektrolyte mit einander in Berührung gebracht werden (vorausgesetzt, dass dieselben eine spontane chemische Reaction eingehen), sich hierbei immer eine EMK zwischen den beiden Elektroden constatiren lassen wird. Der Werth der letzteren hängt von den verwendeten Substanzen, ihre Capacität von der Quantität der verwerthbaren chemischen Reaction ab. Und doch behauptet Dr. Coehn — weil er in verdünnter Schwefelsäure eine Bleisuperoxydelektrode einer Kohlenelektrode gegenüber gestellt, und hierbei 1·03 Volt Spannung erhalten hat, so lange das Bleisuperoxyd anhielt — dass er aus Kohle direkt elektrische Energie gewann . . . ." [1])

[1]) Unserem Grundsatze getreu, alles anzuführen, was in dieser Frage verlautbart wurde, schliessen wir folgende Bemerkung an,

Wirksammachung des Luftsauerstoffes durch Katalysatoren. Mit den vorhergegangenen Ausführungen Reed's können wir die Kritik der Coehnschen Versuche abschliessen und zu anderen Versuchen übergehen, welche darauf abzielen, das Sauerstoff-Kohlenelement seiner Verwirklichung entgegen zu führen. Gelegentlich der zweiten Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft[1]) sprach Dr. Ostwald auch über die katalytischen Erscheinungen, deren Wesen es sei, dass durch einen Zusatz gewisser Stoffe Reactionsgeschwindigkeiten, die vorher gering waren, plötzlich ausserordentlich gross werden.[2]) „Wenn es gelingt" — sagt Dr. Ostwald — „den *Sauerstoff mit einem Katalysator zu versehen, der die Reaction beschleunigt,* dann haben wir wenigstens die eine Hälfte eines Brennstoffelementes beisammen."

welche das Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, die „Zeitschrift für Elektrochemie" zu der Kritik Reed's macht. Diese Bemerkung lautet: „Unter dem Titel „Electricität direkt aus Kohle" unterzieht Reed die Coehn'schen Versuche einer Besprechung. In der ihm eigenen Art unterstellt Herr Reed Herrn Dr. Coehn eine Reihe von Behauptungen, welche letzterer überhaupt nicht geäussert hat, und zieht dann sein eigenes, mit dem Namen Coehn gestempeltes Elaborat ins Lächerliche. Wir würden keine Notiz von diesem Vorgehen genommen haben, wenn derselbe Kritiker sich zum erstenmale dieser Unvorsichtigkeit schuldig gemacht hätte. Da aber Herr Reed den Ruf eines tüchtigen Accumulatorentechnikers geniesst, und sein Urtheil über andere elektrische Untersuchungen von solchen Lesern, denen die Originalarbeiten der Opfer nicht bekannt sind, ernst genommen werden könnte, so sei auch dieser Fall hier festgenagelt." (Zeitschrift für Elektrochemie, Jahrgang 1896/97, p. 90.)

[1]) Abgehalten in Frankfurt a. M. vom 6. bis 8. Juni 1895.

[2]) H. Veley hat nachgewiesen, dass reine Salpetersäure gewisse Metalle nicht angreift, wohl aber, wenn man ihr salpetrige Säure zusetzt. „Der Begriff des Katalysators" — sagt Dr. Ostwald — „ist der eines Reactionsbeschleunigers. Wir können die träge Thätigkeit der Stoffe, welche uns hindert, in kleinen Apparaten erhebliche Stromstärken zu bekommen, durch Anwendung geeigneter Katalysatoren mehr oder weniger erheblich steigern." — Siehe auch eine Abhandlung von Schönbein: „Ueber den Zusammenhang der katalytischen Erscheinungen mit der Allotropie". Annalen der Physik und Chemie, 1857, Bd. C, p. 1.

Von Dr. Ostwald angeregt, hat nun Dr. T. Zettel einige Versuche angestellt, um die möglichste Nutzbarmachung des Luftsauerstoffes für das Zukunftselement unter Zuhilfenahme von Katalysatoren anzustreben.[1]) Wenn auch diese Versuche, namentlich was die Wirkung der katalytischen Substanzen anbelangt, zu keinem positiven Resultat geführt haben, so liessen sich doch einige interessante Erscheinungen beobachten, die im Nachfolgenden angeführt sind.

„Zu den ersten Versuchen" — berichtet Dr. Zettel — „verwendete ich reinen Sauerstoff, der in einer Glocke mit der Elektrode — die aus einem circa 20 cm^2 grossen spiralförmig gerollten Platinblech bestand — und dem Elektrolyten Normalschwefelsäure zusammengebracht wurde. Die Wahl der anderen Elektrode verursachte einige Schwierigkeit. Man musste nämlich vermeiden, dass an dem Platin Wasserstoff entwickelt werde, wie dies bei dem zuerst verwendeten Zink der Fall war, und ausserdem war es nothwendig, ein dem Platin möglichst nahestehendes Metall zu wählen, um nur einen geringen Potentialunterschied zu haben, und die eventuelle Wirkung des Katalysators besser wahrnehmen zu können. So gelangte ich dazu, amalgamirtes Blei und auch Quecksilber zu verwenden.

„Doch auch diese hatten Uebelstände im Gefolge, da sich, sobald das Element einige Zeit geschlossen war, eine Oberfläche von Sulfat auf der Elektrode bildete. Um dies zu vermeiden, musste ich zu einem Metalle greifen, dessen Sulfat leicht löslich ist, nämlich zu Kupfer, mit welchem ich dann auch alle meine Versuche durchführte. Mit der blanken Platinelektrode waren nur sehr schwache Ströme zu erhalten; nachdem ich sie platinirt hatte, erhielt ich bei circa 20 Ohm Wider-

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, 1896, p. 543.

stand im Stromkreise constante Stromstärken bis 5 Milliampère."

„Bei der ersten Orientirung" — erzählt Dr. Zettel weiter — „konnte ich schon bemerken, dass durch die verschiedensten Agentien, wie salpetrige Säure, theils aus Nitrit im Elektrolyten entwickelt, theils gasförmig an die Elektrode gebracht, Eisenvitriol, eine Mischung von Eisenchlorid und schwefliger Säure, Chromsäure, Vanadinsäure, bei denen alle eine katalytische Wirkung erhofft werden konnte, diese nicht erzielt wurde, da nämlich eine dauernde Vergrösserung der Stromstärke nicht erhalten werden konnte. Dass dagegen der Sauerstoff eine wesentliche Rolle spielte und verbraucht wurde, liess sich leicht aus der Abnahme seines Volums in der Glocke entnehmen.

„Ich versuchte nun, direct mit Luft zu arbeiten, indem ich beide Elektroden in ein mit Normalschwefelsäure gefülltes Gefässs brachte, und die Platinelektrode ein Stück aus dem Elektrolyten herausragen liess; ich erhielt einen Strom von circa 4 Milliampère, der, als ich die Elektrode ganz in die Flüssigkeit tauchen liess, sie also von der Luft absperrte, bis auf 0·2 Milliampère abnahm, ein schlagender Beweis für die Mitwirkung des Luftsauerstoffes *und die übertragende Wirkung des Platinschwarz.*"

Um nun diese Erscheinungen genau verfolgen zu können, mass Zettel Stromstärke und auch Potentialunterschied bei verschiedenem Widerstande und fand hierbei:

Widerstand in Ohm	Stromstärke in Milliampère		Klemmenspannung in Volt	
	blankes Platin	platinirtes Platin	blankes Platin	platinirtes Platin
20	0·45	1·52	0·009	0·028
220	0·27	0·76	0·051	0.180
320	0·23	1·36	0·061	0·446
1020	0·12	0·53	0·100	0·564
2020	0·08	0·29	0·130	0·614

Messungen, die bei Gegenwart von Katalysatoren ausgeführt wurden, liessen keine Wirkung derselben erkennen.

„Bei dem Versuche mit platinirter Platinelektrode zeigt sich zunächst die bedeutend stärkere Wirkung gegenüber blankem Platin und ausserdem die merkwürdige Erscheinung, dass zwischen 200 und 300 Ohm Widerstand im Stromkreise eine auffallend sprungweise Zunahme von Stromstärke und Klemmenspannung eintritt. Es scheint, dass erst bei dieser Stromdichte die Concentration des im platinirten Platin gelösten Sauerstoffes keine allzu grosse Verminderung erfährt, und daher der Potentialsprung nicht allzu sehr abgeschwächt wird. Diese Erscheinung war fast bei allen solcher Art angestellten Versuchen zu beobachten, und man kann sie gleichsam als eine Art Wettlauf zwischen der Schnelligkeit, mit der die OH-Ionen gebildet werden, welche wieder ihrerseits von der Stromdichte abhängt, und der Absorptionsfähigkeit des Platinschwarz für Sauerstoff ansehen. Denn bei Einschaltung grösserer Widerstände, also bei geringerer Inanspruchnahme des Elementes, ändert sich die Klemmenspannung nur sehr träge und langsam in ansteigender Richtung; es ist also einerseits immer Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden und andererseits wird er rascher zur Erhaltung gleicher Stromdichte verbraucht."

Bei einem Versuche, den Zettel erst unter regelmässig fortschreitender Vergrösserung des Widerstandes und dann auch in umgekehrter Ordnung anstellte, d. h. von grossen Widerständen allmählich zu kleineren übergehend, zeigte sich die Erscheinung in entgegengesetztem Sinne; dass nämlich, weit über die Stelle hinaus, wo beim Aufwärtsschreiten der plötzliche Anstieg eintrat, grosse Stromstärke und höhere Klemmenspannung anhielten. Das Element war vor Beginn der Messungen 12 Stunden ohne besonderen Widerstand ge-

schlossen gewesen; der Experimentator schaltete successive bis 2000 Ohm zu, liess bei 2020 Ohm einige Stunden stehen, wobei die Werthe constant blieben, und verminderte dann den Widerstand wieder bis zum Ausgangspunkte zurück.

Widerstand in Ohm	Stromstärke in Milliampère		Klemmenspannung in Volt	
	aufsteigend	absteigend	aufsteigend	absteigend
20	1·20	1·69	0·02	0·03
120	0·83	2·45	0·09	0 30
220	0·75	1·70	0·16	0·40
320	1·38	1·38	0·45	0·45
1020	0 58	0·56	0·55	0·56
1520	0·42	0·42	0·59	0·59
2020	0·35	—	0·61	—

„Beim Rückwärtsgehen schien in Folge der anfangs geringeren Ausnützung des Elementes an der Elektrode so viel Sauerstoff vorhanden zu sein, dass immer genügend OH-Ionen gebildet werden könnten, ohne dass seine Concentration auch bei stärkerer Inanspruchnahme eine wesentliche Aenderung erführe."

Um diese Vorgänge genauer studiren zu können, wiederholte Zettel den Versuch unter Anwendung reinen Sauerstoffes, jedoch ohne Erfolg; er konnte die oben beschriebene Erscheinung nur beim Arbeiten mit Luft erhalten.

„Zur genaueren Feststellung des Punktes" — sagt Zettel weiter — „wo die Concentration des Sauerstoffes nicht mehr ausreicht, um genügend OH-Ionen zu liefern, schien es geeignet, als andere negative Elektrode ein Metall zu wählen, welches gerade eine schwache Wasserstoffentwickelung an der platinirten Platinelektrode bewirken würde; hierzu erschien Thallium als Amalgam besonders passend. Ich erhielt bei zunehmendem Widerstande einen rasch ansteigenden Potentialunterschied und erst ziemlich gleichbleibende, dann langsam abnehmende Stromstärke, jedoch besondere

Sprünge konnte ich nicht beobachten, und erhielt auch beim Auf- und Absteigen im Widerstande stets annähernd dieselben Werthe für Stromstärke und Klemmenspannung. Ohne besonderen Widerstand im Stromkreise konnte ich deutlich Wasserstoffentwickelung an der Platinelektrode wahrnehmen, die aber schon bei Einschaltung von 100 Ohm sofort aufhörte."

Um die wirksame Fläche der Sauerstoffelektrode, d. i. Berührungsstelle zwischen Flüssigkeit, Platin und Luft möglichst gross zu gestalten, verwendete Zettel als Elektrode ein ziemlich engmaschiges, platinirtes Platindrahtnetz von circa 20 cm^2 Oberfläche, das genau in den Flüssigkeitsspiegel gebracht wurde. Er erhielt viel grössere Stromstärken (6 Milliampère), aber eine Wirkung von Katalysatoren konnte er auch hier nicht beobachten, ebensowenig in alkalischer Lösung (Normalnatronlauge) mit Eisenoxydhydrat oder Manganhydroxyd, wo er überhaupt nur minimale Ströme erzielen konnte.

Bei höherer Temperatur in einem Elemente: *Kupfer-Normalschwefelsäure-platinirtes Platindrahtnetz* erhielt er stärkere Ströme, und zwar:

Bei gewöhnlicher Temperatur	6	Milliampère
„ 70° C.	12	„
„ 80° C.	15	„
„ 90° C.	20	„
„ 95° C.	25	„

Schliesslich berichtet Zettel noch über in gleicher Weise angestellte Versuche mit einer Silberdrahtnetz-Elektrode. Das Netz wurde zuerst durch Eintauchen in ein Gemisch von Kaliumbichromatlösung und Salzsäure mit Chlorsilber überzogen, dieses dann elektrolytisch reducirt, so dass das Netz mit Silberschwamm bedeckt war. Dasselbe wirkte aber viel schwächer sauerstoffübertragend als Platinschwarz; er konnte nur Ströme bis 0·8 Milliampère erhalten; katalytische Wir-

kungen waren auch hier nicht zu bemerken. Als er das Silbernetz auch noch platinirt hatte, bekam er bei gleicher Versuchsanordnung, also bei circa 20 Ohm Widerstand einen äusserst constanten Strom von 3 Milliampère bei einer Klemmenspannung von 0·06 Volt. Beim Zuschalten eines Widerstandes von 200 Ohm waren nur mehr 0·3 Milliampère und 0·12 Volt zu beobachten, aber bedeutend weniger als bei einer Platinelektrode. Bei geringem äusseren Widerstande war dagegen fast kein Unterschied zwischen platinirtem Silber und Platin zu bemerken, im Gegentheile, die Silberelektrode zeigte constantere Ströme.

Kohlenelement von Tommasi und Radiguet. Im Anschlusse an die Veröffentlichungen über die Coehn'schen Versuche macht Dr. D. Tommasi darauf aufmerksam,[1]) dass er bereits im Juni 1884 der Pariser Akademie der Wissenschaften die Beschreibung eines galvanischen Elementes vorgelegt habe, in welchem die negative (soll heissen lösliche) Elektrode aus Kohle bestehe.[2]) Die Beschreibung lautet folgendermaassen:

Element mit Kohlenelektroden (ohne Metalle): Kohle, Salzwasser, poröse Scheidewand, Bleisuperoxyd, Kohle. Dieses Element, dessen EMK 0·6 bis 0·7 Volt beträgt, arbeitet nur bei geschlossenem Stromkreis. Da es sich schnell polarisirt, so ist es nur für solche Anwendungen geeignet, welche einen intermittirenden Strom erfordern. Das Element ist in den beiden folgenden Anordnungen ausgeführt worden:

Erstes Modell. Das Element besteht aus einem rechtwinkeligen Porzellangefäss, auf dessen Boden sich eine von Bleisuperoxydpaste umgebene Kohlen-

---

[1]) Elektrotechnische Zeitschrift, 1896, p. 653.

[2]) Note présentée à l'Académie des Sciences dans la séance du 21 Juillet 1884. — Siehe auch: La Lumière Electrique, 1884, tome XIII, p. 228. — Eine Beschreibung dieser Zelle findet sich in Tommasi's: „Traité des piles électriques", Paris 1889, p. 308, unter dem Titel: „Pile à électrodes de charbon (sans métaux)."

platte befindet, welche die positive Elektrode des Elementes bildet. Die negative Elektrode wird von einer der ersten ähnlichen Bleiplatte gebildet, die aber an ihrem oberen Theile mit Retortenkohlenstückchen bedeckt ist. Diese beiden Platten sind übereinander gelagert und voneinander durch ein Blatt Pergamentpapier getrennt. Durch letzteres

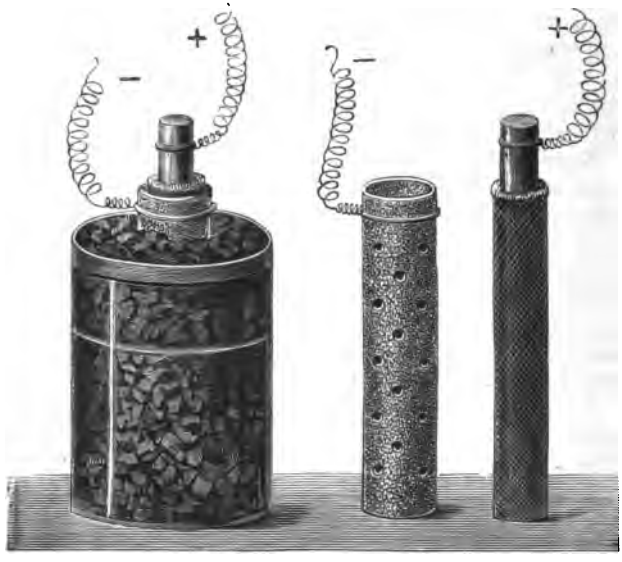


Fig. 15.

wird das Gefäss in zwei vollkommen geschlossene Abtheilungen zerlegt.

Zweites Modell. In der Mitte eines cylindrischen Glasgefässes befindet sich ein von einer dicken Bleisuperoxydschicht bedeckter Kohlenstab und das Ganze ist in ein Leinwandsäckchen eingeschlossen, welches die Rolle des Pergamentpapieres im ersten Modell vertritt (Fig. 15). Diese so umschlossene Elektrode ist in eine durchlöcherte Kohlenröhre gesetzt; das Ganze ist in ein Glasgefäss gestellt,

welches mit Stückchen aus Retortenkohle und einer concentrirten Kochsalzlösung, welcher Chlorcalcium zugesetzt ist, angefüllt ist. Das Niveau dieser Lösung darf die Mitte des Glasgefässes nicht übersteigen. Die Kohlenstückchen, welche nicht eintauchen, sind mit einer Chlorcalciumschicht bedeckt. Diese hervorragend hygrometrische Substanz verhindert oder verzögert wenigstens erheblich die Verdunstung des Wassers.

Die von Tommasi gegebene Theorie dieses Kohlenelementes ist folgende: „Nach Tscheltzow entbindet der Uebergang eines Molecüls Bleiprotoxyd in den Zustand des Bleisuperoxyds 12·14 Calorien. Da die Bildungswärme des wasserfreien Bleiprotoxyds *(Pb O)* 51 Calorien beträgt, so folgt, dass die Bildungswärme des Bleisuperoxyds *($Pb O_2$)* 63·14 Calorien beträgt. Auf Grund der von der Kohle auf das Wasser ausgeübten Wirkung kann man die in dem Elemente stattfindenden Vorgänge folgendermaassen erklären: Bei der Zersetzung des Wassers durch die Kohle bei geschlossenem Stromkreis bildet sich Kohlensäure und der Wasserstoff wird frei gemäss der Gleichung:

$$C + 2\,H_2\,O = C\,O_2 + 4\,H.$$

Die Wärmewirkungen dieser Reactionen sind:

102·6 Calorien — 138 Calorien = — 35·4 Calorien.

Andererseits wird in dem die Stelle der porösen Scheidewand vertretenden Leinwandsack das Bleisuperoxyd reducirt und Wasser gebildet nach der Gleichung:

$$Pb\,O_2 + 4\,H = Pb + 2\,H_2\,O$$

und die Wärmewirkungen dieser Reaction sind:

138 Calorien — 63·14 Calorien = 74·86 Calorien.

Die aus diesen beiden Reactionen resultirende Wärme ist die algebraische Summe ihrer thermischen Wirkungen, oder

74·86 Calorien — 35·40 Calorien = 39·46 Calorien.

Da 1 Volt nach einigen Autoren 46·3 Calorien entspricht, so würde die EMK des Kohlenelementes sein:

$$39{\cdot}46 : 46{\cdot}30 = 0{\cdot}85 \text{ Volt.}$$

Nimmt man nach Anderen an, dass 1 Volt 47·16 Calorien entspreche, so findet man:

$$39{\cdot}46 : 47{\cdot}16 = 0{\cdot}84 \text{ Volt.}$$

Directe Messungen ergaben 0·6 bis 0·7 Volt. Dieser Unterschied erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass das Element sich leicht polarisirt, und dass sich neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd bilden kann, welche die durch die erste Reaction erzeugte Wärme zu vermindern sucht, dass ferner secundäre Wirkungen auftreten können, und dass schliesslich diese Erscheinungen sicher durch die Temperatur, den Grad der Reinheit der angewendeten Substanzen etc. beeinflusst werden."

Etwas über Gasbatterien. Wie wir zu Beginn dieses Capitels ersehen haben, hat Borchers sein Element als eine Gaskette bezeichnet, in welcher die kalte Verbrennung der natürlichen und künstlichen Destillationsproducte und der unvollständigen Verbrennungsgase der Kohlen, unter Gewinnung von elektrischer Energie, durchgeführt werden soll.

Es wendet sich nun unser Interesse wieder dem Gaselemente zu, und zwar nicht, wie dies zumeist früher geschah, um seine Eigenschaften als Accumulator, als umkehrbares Element auszunützen, sondern um es als Generator in Verwendung zu nehmen.[1])

---

[1]) Es mag ganz interessant sein anzuführen, was Grove, der Erfinder des Gaselementes, darüber dachte. Er sagte: „Ich habe niemals die Gasbatterie für ein praktisches Mittel zur Erzeugung der Volta'schen Kraft gehalten, obwohl Einige wegen meiner früheren Untersuchungen geglaubt haben, ich hätte die Gasbatterie zu solchen Zwecken vorgeschlagen . . . ." Annalen der Physik und Chemie, 1848, Ergänzungsband II, p. 422.

Das ursprüngliche Grove'sche Gaselement besteht im Hauptsächlichen aus zwei am oberen Ende zugeschmolzenen Glasröhren, in welchen lange schmale Platinstreifen eingeschmolzen sind, welche länger wie die Röhren sind.[1]) Die Röhren sind in die zwei äusseren Hälse einer Woulfe'schen Flasche eingeführt, während der mittlere Hals, der zur Einführung des Elektrolyten dient, zugestöpselt ist. Die Röhren sind gewöhnlich bis zu zwei Drittel ihres Voluminhaltes gefüllt; die eine mit zwei Volumen Wasserstoff, die andere mit einem Volumen Sauerstoff; die Flasche selbst, sowie der restliche Theil der Röhren ist mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Die Platinstreifen sind gewöhnlich mit Platinschwarz überzogen.

Der Einfluss des Platinschwarzüberzuges auf die Wirkung eines solchen Elementes *A* kann durch einen Vergleich mit einem identisch construirten Element *B*, das jedoch blanke Platinelektroden besitzt, ersichtlich gemacht werden. Element *A* giebt einen kräftigen Ausschlag der Galvanometernadel, bei *B* lässt sich kaum eine Bewegung nachweisen. Schliessen wir bei *A* die Ableitungsdrähte kurz, so wird ein Verschwinden der Gase bemerkbar, was in *B* kaum wahrnehmbar ist u. s. w. Wir werden später auf die Rolle der Elektrodensubstanz im Gaselement wieder zurückkommen, und wollen vorläufig, ältere Constructionen, wie die von Poggendorff, Thomsen u. s. w. beiseite lassend, auf das übergehen, was in jüngster Zeit auf diesem Gebiete geschehen ist.

Neuere Versuche mit Gasbatterien. Einer der neuesten Versuche, die Gasbatterie in die Praxis einzuführen, ist jener von Mond und Langer. Anstatt des flüssigen Elektrolyten wählten sie ein mit

[1]) Beschreibungen verschiedener Typen Grove'scher Elemente sind enthalten in: „Ueber die Volta'sche Gasbatterie." Von W. Grove. Annalen der Physik und Chemie, 1848, Ergänzungsband II, p. 369.

dem Elektrolyten (verdünnte Schwefelsäure) angefeuchtetes poröses Diaphragma, und zwar aus Gips. Wir wissen, dass in den ältesten Diffusiometern die poröse Platte aus Gips bestand, die aber später durch Graphit ersetzt wurde.[1]) An diese poröse Masse lehnen sich die üblichen Platinelektroden, diesmal aber in Form von dünnen, perforirten Blechen, die natürlich mit Platinschwarz überzogen sind, und das Ganze formirt eine Art von Trockenzelle, deren Aussenwände durch die Platinbleche gebildet werden. Diese Zellen sind, ähnlich wie in einer Cruishank'schen Säule, nebeneinander gestellt, und zwar so, dass zwischen ihnen ein leerer Raum, eine Art Doppelcanal geschaffen wird, in welchem atmosphärischer Sauerstoff und Wasserstoff so circuliren, dass je eine Platinelektrode vom Oxygen, je eine andere von Hydrogen bestrichen wird. Diese Batterie, die im Jahre 1889 öffentlich gezeigt wurde, erregte nur vorübergehende Aufmerksamkeit, ohne eine praktische Anwendung zu erfahren. Bezeichnend ist, dass auch die Erfinder dieser für industriellen Gebrauch bestimmten Batterie kein anderes Elektrodenmaterial anzuwenden wussten als platinirtes Platin, und thatsächlich ist bis heute dieses Material das einzige geblieben, mit welchem sich in einem Gaselement eine annehmbare elektromotorische Kraft hervorbringen lässt.

Einen moderneren Versuch wollen wir hier untenstehend beschreiben, zugleich aber erwähnen, dass derselbe hauptsächlich angestellt wurde, um aus dem Gaselement einen gebrauchsfähigen Accumulator zu machen. Es werden also die Verhältnisse in einem Element beschrieben, das, wie das Grove'sche Element, als eine Art Voltameter geladen und wieder entladen wurde. Cailletet

[1]) Graham hat im Jahre 1862 die poröse Gipsplatte durch künstlichen Graphit ersetzt. (Graham: „On the Molecular Mobility of Gases." Philosophical Magazine, 1863, fourth series, vol. XXVI, p. 409.)

und Collardeau, bestrebt, das Grove'sche Gaselement zu verbessern, haben in ihren ersten Versuchen[1]) Elektroden aus Platinschwamm angewendet und damit natürlich bessere Resultate erhalten, als wenn die Elektroden aus blankem Platin bestanden hätten. Die Genannten stellten sich den Apparat als eine Zelle aus condensirten Gasen vor, und meinten, ein hoher Druck müsse die Absorptionsfähigkeit des Platinschwammes erhöhen. Um sich hierüber Ueberzeugung zu verschaffen, brachten sie den Apparat in einen Stahltiegel und wandten Drucke bis zu 600 Atmosphären an. Es zeigte sich nun, dass unter Druck die Dauer des Entladungsstromes eine längere war als unter gewöhnlichen Verhältnissen. Während sie unter Luftdruck ungefähr 10 Secunden betrug, machte sie bei einem Drucke von 300 Atmosphären 30 Minuten aus. Die Capacität eines solchen Elementes, als Accumulator betrachtet, beträgt unter einem Drucke von 580 Atmosphären pro Kilogramm Platinschwamm 56 Ampèrestunden; der Entladestrom kann 100 Ampère pro Kilogramm ausmachen. Die Obgenannten geben als Nutzeffect des Apparates, d. h. das Verhältniss des Ladestromes zum Entladestrom mit 95 bis 98% an. Es schiene somit die Möglichkeit vorhanden, selbst aus dem gewöhnlichen Grove'schen Element einen industriellen Apparat zu machen.

Versuche mit anderen Metallen als Elektroden ergaben folgende Resultate: Iridium verhält sich wie Platin. Ruthenium wird am positiven Pole von der Säure angegriffen. Palladium giebt noch bessere Resultate wie Platin, Gold geringere. Silber, Zinn, Nikel, Kobalt und Kohle werden am positiven Pole angegriffen. Aus diesen Versuchen folgern

[1]) L. Cailletet et E. Collardeau: „Recherches sur la condensation des gaz de l'électrolyse par les corps poreux et en particulier par les métaux de la famille du platine. Applications à la pile à gaz. Accumulateurs électriques sous pression." Comptes rendus, 1894, tome CXIX, p. 830.

die Genannten, dass bloss die Edelmetalle, welche im Contact mit dem Elektrolyten keine chemischen Veränderungen erleiden, für Gasbatterien, respective Accumulatoren verwendbar seien.

Ueber die Elektroden im Gaselement. So wäre denn der Kohle als Elektrodensubstanz im Gaselement auch von dieser Seite die Verwendbarkeit abgesprochen, und höchst wahrscheinlich deshalb, weil sie sich nicht nur zersetzt, sondern hauptsächlich disaggregirt.

Wir wären daher bloss auf die Metalle der Platingruppe angewiesen. Aber auch der Glaube in diese Metalle wird uns erschüttert durch die Forschungen des berühmten französischen Chemikers Berthelot. Derselbe hat gelegentlich seiner Studien über die elektrolytische Polarisation[1]) Versuche über die Absorption der Gase durch Platin angestellt, und hat aus erhitztem Platinschwamm, über welchen reines, trockenes Wasserstoffgas geleitet wurde, *ein Hydrür hergestellt,* das einer Temperatur von 200° C. im Vacuum, wenigstens während einiger Minuten zu widerstehen vermochte. Reines, metalliches Platin, durch Ameisensäure gefällt, bildete, im Vacuum mit Wasserstoff, kalt, zusammengebracht, *ein Gemisch verschiedener Hydrüre:* die einen zersetzbar und in kaltem Zustande durch Sauerstoff oxydirbar, die anderen beständiger. Platinschwarz absorbirt viel Wasserstoff; ein Theil desselben bildet mit dem Platinschwarz ein Hydrür. Oxygen wird vom Platin nur in kleinen Quantitäten absorbirt. Bei dieser Gelegenheit machte Berthelot die Wahrnehmung, dass poröse Körper ihren Zustand fortwährend ändern, so lange sie Gase absorbiren; bei Platinschwarz im Sauerstoff wurde dies besonders wahrgenommen.

---

[1]) Berthelot: „Recherches sur l'absorption des gaz par le platine." Annales de Chimie et Physique, 1883, 5. série, tome XXX, p. 519.

Berthelot schliesst nun aus seinen Wahrnehmungen,[1]) dass die Platinelektroden, bestehen sie nun aus Platten, Drähten oder aus Platinschwamm oder Platinschwarz, *keineswegs unlöslich sind,* sondern in kaltem Zustande, mit freiem Sauerstoff und Wasserstoff *wirkliche Verbindungen eingehen.* Es seien dies wirkliche chemische Verbindungen, und nicht etwa, wie man manchmal vermuthete,[2]) condensirte oder occludirte Gase. In ihrem Dasein, sowie in den Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Edelmetalle, finde man die Erklärung für den elektrischen Strom, welcher zwischen zwei mit beiden Gasen beladenen Platinelektroden auftrete; in ihnen liegt sogar die Erklärung für jenen Strom, welcher zwischen zwei, in angesäuertes Wasser tauchenden Platinelektroden, ohne Mithilfe irgend einer elektromotorischen Kraft, auftrete.

Berthelot erklärt die Entzündung eines Wasserstoff- und Sauerstoffgemisches durch Platin ebenfalls aus der Bildung von unbeständigen Hydrüren und aus deren unverweilten Oxydation durch den Sauerstoff. Der mit dem Platin in Berührung kommende Wasserstoff verbindet sich mit demselben bei Wärmeentwickelung. Das hierbei gebildete Hydrür wird vom Sauerstoff bei Wasserbildung angegriffen. In Folge dieser Oxydation bildet sich von neuem Wärme, und die Temperatur erhebt sich auf einen solchen Grad, dass sich nunmehr auch das zweite, beständige Hydrür oxydiren kann. Mit jeder neuen Dosis Wasserstoff wiederholen

---

[1]) Comptes rendus, 1894, tome CXIX, p 834.

[2]) Graham war dieser Ansicht. Er sagte, es handle sich bei Einsaugung des Wasserstoffes keineswegs um eine chemische Verbindung; wohl aber höre der Wasserstoff im Einsaugungszustand auf, ein Gas zu sein, was für eine Idee man sich übrigens auch von seinem Zustande machen möge. (Graham: „Ueber die Einsaugung von Wasserstoff durch Metalle." Annalen der Physik und Chemie, 1863, Bd. CXXXIV, p. 321.)

sich diese Vorgänge, bis die fortwährend steigende Temperatur das Platin ins Rothglühen bringt.

Wasserstoff als Energieumwandler. Aus dem Nachweise Berthelot's, dass Platin mit Sauerstoff und Wasserstoff wirkliche Verbindungen eingehe, ist ersichtlich, welche Aufgabe der Forschung auf dem Gebiete der Gaselemente noch harrt. Die Rolle des *Wasserstoffes* in den Problemen der Volta'schen Zelle und der Elektrolyse beginnt sich allmählich herauszuheben. Es fällt uns so nebenbei ein, dass, als Grove seine Versuche mit einer aus 50 Elementen bestehenden Glasbatterie anstellte,[1]) ein Element Sauerstoff-Stickgas keine Wirkung gab, während bei Wasserstoff-Stickgas eine solche constatirt werden konnte. Gaselemente ohne Wasserstoff gaben bei Grove'schen Versuchen überhaupt keine Wirkungen. Grove selbst glaubte, der im Gaselemente erzeugte Strom rühre von einer chemischen Vereinigung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoffe her, welche durch die katalytische Thätigkeit des Platins bewirkt werde. Schönbein vertrat jedoch die Ansicht,[2]) dass im Grove'schen Gaselemente *nur der Wasserstoff eine direkte elektromotorische Rolle spiele,* während der Sauerstoff nur depolarisirend wirke. Die Polarisation der Elektroden sei auf die Bildung eines Wasserstoffsuboxydes, respective -Superoxydes zurückzuführen.

Um diese Ansichten zu entkräften, führte Grove eine Reihe von Versuchen aus,[3]) welche jedoch

[1]) Grove: „Ueber eine Volta'sche Gasbatterie." Annalen der Physik und Chemie, 1843, Bd. LVIII, p. 202. Philosophical Magazine, third series, vol. XXI, p. 417.

[2]) Schönbein: „Ueber die Sauerstoff-Wasserstoffsäule." Annalen der Physik und Chemie, 1843, Bd. LVIII, p. 361. Ferner: „Ueber die Volta'sche Thätigkeit des Sauerstoffes in der Grove'schen Gassäule." Selbe Annalen 1844, Bd. LXII, p. 220.— Ferner: „Ueber die Rolle, welche der Sauerstoff in der Grove'schen Gassäule spielt." Selbe Annalen, 1848, Bd. LXXIV, p. 241.

[3]) Grove: „Ueber die Volta'sche Gasbatterie. Versuche, um die Ursache ihrer Wirkung und ihre Anwendung auf Eudiometrie zu ermitteln." Obige Annalen, 1848, Ergänzungsband II, p. 369.

Schönbein nicht überzeugten, sondern ihn bei seiner ursprünglichen Ansicht von der primitiven Rolle des Wasserstoffes bei der Stromerzeugung im Gaselemente beharren liessen. Grove sowohl als auch später Beetz[1]) stellten Versuche mit den verschiedensten Gasen an, doch ergaben immer bloss die *Wasserstoff*-Elemente eine nennenswerthe elektromotorische Kraft, während dieselbe in jenen, bei welchen Wasserstoff durch ein anderes Gas ersetzt worden war, verschwindend klein war.

Veranlasst durch Gaugain's Untersuchungen, über die Elektricitätserregung im Gaselemente,[2]) hat Beetz später den Satz ausgesprochen,[3]) dass ein Gas dadurch elektromotorisch wirke, dass es sich unter katalytischer Wirkung des Platins mit einem Elemente des Wassers verbindet. In diesem Sinne könne man sich beispielsweise die Wirkung des Kohlenoxydgases erklären, das sich im Wasser des Elektrolyten auf Kosten des Sauerstoffes höher oxydire.

Es kann uns nicht beifallen, in die Controverse einzudringen, welche sich über die Vorgänge im Gaselement entspann und auch noch bis heute andauert, aber aus derselben geht immer und überall die Ueberlegenheit der elektromotorischen Kraft des Wasserstoffes hervor und es muss sich uns die Ueberzeugung aufdrängen, dass im zukünftigen Gaselemente eigentlich dem Wasserstoff die Rolle eines Energieumwandlers zufallen werde. Notiren wir nebenbei, dass auch Borchers in seinem Sauerstoff-Kohlenoxydelemente constatirte, dass sich bei Benützung eines Kohlengases,

---

[1]) Beetz: „Ueber die elektromotorische Kraft der Gase." Obige Annalen, 1849, Bd. LXXVII, p. 493.

[2]) Gaugain: „Sur le couple à gaz de Mr. Grove." Comptes rendus 1867, tome LXIV, p. 364.

[3]) Beetz: „Ueber die elektromotorische Kraft der Gasbatterie und die Volta'sche Polarisation." Annalen der Physik und Chemie, 1867, Bd. CXXXII, p. 456.

das auch Wasserstoff enthalte, eine günstigere Wirkung erzielen lasse.[1])

Ob nun die Elektricitätserregung im Gaselemente auf die katalytische Wirkung des Platins, oder aber auf die chemischen Veränderungen an den Platinelektroden, oder aber gar auf den Contact der Gase mit Metallen zurückzuführen sei, darüber kann noch gestritten werden. In dem Verfolge dieses Streites muss aber die heikle Frage der Elektrodensubstanz, die für den industriellen Werth des Gaselementes ausschlaggebend ist, wieder in den Vordergrund treten. Wir haben schon früher erwähnt, dass blanke Platinelektroden weit hinter den platinirten zurückstehen, wir müssen also platinirte Elektroden anwenden. Beetz hat schon im Jahre 1849 die Platinelektroden durch solche aus Kohle ersetzen wollen, und damit schlechte Resultate erzielt. Auch Borchers hat sie verworfen. Wir müssen daher immer wieder zu den Platinmetallen zurückkehren, und das ist ein schwerwiegendes Hinderniss zur praktischen Anwendung von Gaselementen.

Aber nicht nur etwa deswegen, weil wir die Platinmetalle noch immer als unlöslich betrachten, oder weil sie eine grössere Leitungsfähigkeit besitzen als Kohle, sind wir im Gaselemente auf sie als Ableitungselektroden angewiesen, sondern hauptsächlich ihrer Eigenschaften wegen, *Gase zu absorbiren*. Und gerade dieser Eigenschaft wegen haben wir wenig Aussicht, die Platinmetalle durch andere Substanzen zu ersetzen. Nach modernen Anschauungen wäre die elektromotorische Kraft des Gaselementes unabhängig von der Natur oder Concentration des Elektrolyten, sie wäre jedoch abhängig von der Gasbedeckung der Metall-

[1]) Aus älteren Versuchen geht hervor, dass Kohlenoxyd im Gaselemente, selbst in Combination mit Wasserstoff, eine sehr geringe elektromotorische Kraft entwickle. Vgl.: Peirce: „Ueber die elektromotorischen Kräfte von Gaselementen." Wiedemann's Annalen, 1879, Bd. VIII, p. 98.

elektroden[1]) oder auch der *Concentration der beiden Gase.* Nicht platinirte Platin- oder Kohlenelektroden sind so gut wie gar nicht aufnahmsfähig für das Gas. Es fehlt hier — nach Le Blanc[2]) — der Vermittler, der die Concentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases mit der Concentration des die Elektrode ausserhalb der Flüssigkeit umgebenden Gases ins Gleichgewicht setzt. Und dieser Vermittler ist das platinirte Platin, das vermöge seines Lösungsvermögens für Gase die Fähigkeit hat, den Uebergang aus dem Gas- in den Ionenzustand und umgekehrt ohne Hinderniss zu gestatten.

Aus diesen flüchtigen Bemerkungen soll nur so viel hervorgehen, welch neue Probleme uns das vorliegende Thema erschliesst. Dem Wasserstoff als Energieumwandler kann noch eine bedeutende Rolle zufallen. Seine Herstellung hängt mit der Umwandlung der Kohlenenergie auf das innigste zusammen, und bietet wenig technische Schwierigkeiten. Aber auch, was die Elektrodensubstanz anbelangt, werden sich vielleicht Mittel und Wege finden lassen, um die Schwierigkeiten zu beseitigen,[3]) und dann haben wir wieder einen guten Schritt zur Erreichung unseres Zieles gethan.

[1]) Schulze-Berge: „Ueber die Elektricitätserregung beim Contact von Metallen und Gasen." Wiedemann's Annalen, 1881, Bd. XII, p. 300.

[2]) Le Blanc: „Ueber die Grenzen der Elektrolyse." Vortrag gehalten in der ersten Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, am 6. October 1894, in Berlin.

[3]) Vielleicht hat die Kohle in anderer als in der gewöhnlichen künstlichen Form Aussicht auf Anwendung. Siehe hierüber: Schönbein: „Vorläufige Notiz über das Verhalten der vegetabilischen Kohle zu Chlor, Brom, Jod, Chlorkalk und Untersalpetersäure." Annalen der Physik und Chemie, 1848, Bd. LXXIII, p. 326. — Smith: „On the Absorption of Gases by Charcoal." Philosophical Magazine, 1863, fourth series, vol. XXVI, p. 311. — Haenter: „On the Absorption of Gases by Charcoal." Philosophical Magazine, 1865, vol. XXIX, p. 116. — Erwähnt seien noch die Arbeiten von Saussure, Chappuis u. s. w. Von letzterem findet sich eine Abhandlung in Wiedemann's Annalen, 1881, Bd. XII, p. 161.

V.

Umwandlung der Wärme in Elektricität.

Wenn man von der Ansicht ausgehen wollte, dass man die in der Kohle enthaltene Energie unbedingt früher in Wärme umwandeln müsse, bevor man sie in elektrische Energie umsetzen kann, so wäre bei einem solchen Stand der Dinge das Thermoelement (die Thermo-„Säule") der einfachste Apparat zur Vermittlung dieser Vorgänge. Das moderne Thermoelement besteht im Hauptsächlichen aus einer mehr oder minder ingeniös construirten Heizvorrichtung, durch welche in einer Combination von Metallkörpern Temperaturunterschiede hervorgerufen werden. Aus diesen letzteren resultirt ein elektrischer Strom, dessen Entstehungsursache wir — obwohl es an diesbezüglichen Theorien nicht fehlt — auch heute noch nicht genau kennen.

Genug an dem, der Strom ist da, und um ihn zu erzeugen, ist es bloss nöthig, dem Apparate aus irgend einer Quelle Wärme zuzuführen. So weit erscheint die Sache recht verlockend: Dampfkessel, Dampfmaschine und Dynamo fallen weg, und somit wäre der Modus der Energieumwandlung ausserordentlich einfach geworden.

Wie die Sache wirklich steht, werden wir aus dem weiteren Verlaufe dieses Capitels ersehen, das wir mit einer kurzen Erwähnung der sogenannten Pyroelektricität einleiten, die im Grunde auch eine directe Umwandlung der Wärme in Elektricität bedeutet.

Pyroelektricität. Im Jahre 1717 machte Lemery die französische Akademie mit der Eigenschaft des *Turmalins* bekannt, in erwärmtem Zustande leichte Körper, die ihm genähert wurden, entweder an-

zuziehen oder abzustossen. Aepinus in Petersburg untersuchte diese Eigenschaft auf das genaueste und erkannte, dass die Abziehungen und Abstossungen dem elektrischen Fluidum zuzuschreiben seien, und dass der Turmalin zwei Pole besitze.[1])

Benjamin Wilson, Priestley, Brard, der Herzog von Noia setzten die Untersuchungen fort; Canton fand die dem Turmalin zugeschriebene Eigenschaft auch an dem brasilianischen *Topase.* Hauy stellte folgende Liste pyroelektrischer Mineralien auf: Turmalin, Topas, Axinit, Boracit, Mesotype, Prehnit, Zinkoxyd, Sphen. — Canton wies nach, dass der Turmalin bei einem gewissen Grad von Wärme keine Elektricität zeige. „Lässt man ihn erkalten, so kommt diese wieder zum Vorschein, sie verschwindet indes abermals, wenn die Temperatur ungefähr auf 52^0 F. gesunken ist. Bei einer weiteren Erkaltung erscheint die Elektricität zum zweitenmale, aber jetzt in umgekehrter Anordnung, denn dasjenige Ende des Turmalins, welches früher negativ elektrisch war, besitzt jetzt positive Elektricität . . . ."

In Versuchen, angestellt in den Jahren 1817 und 1818, fand Brewster,[2]) dass noch folgende Mineralien pyroelektrisch seien: Scolezit, Mefolit, grönländischer Mesotyp, Kalkspath, gelber Beryll, Schwerspath, schwefelsaurer Strontian, kohlensaures Blei, Diopsid, rother und blauer Flussspath, Diamant, gelbes Auripigment, Analcime, Amethyst, Quarz aus der Dauphiné, Idocrase, Melcit, natürlicher Schwefel, Granat, Dichroït. Ausserdem folgende Krystalle: weinsteinsaures Kalinatron, Weinsteinsäure, kleesaures Ammonium, chlorsaures Kali, schwefelsaure Natronmagnesia, schwefelsaures Am-

[1]) Memoiren der Akademie zu Berlin vom Jahre 1756: „De quibusdam experimentis notabilioribus."

[2]) Edinburgh Journal of Science II, p. 208. — Annalen der Physik und Chemie, 1824, Bd. II, p. 297.

monium, schwefelsaures Eisen, schwefelsaure Magnesia, blausaures Eisenkali, Zucker, Bleizucker, kohlensaures Kali, Citronensäure, Quecksilbersublimat.[1])

Turmalinbatterie. Eine Anregung zu einer Thermobatterie aus Turmalinen ging von Schweigger, damals Professor in Bayreuth, aus. In einem aus Bayreuth, 9. April 1806 datirten und an Ritter gerichteten Briefe heisst es: „Es drängt sich hier die Frage auf, ob nicht durch zweckmässige Verbindung von Turmalinen auch eine elektrische Batterie gewonnen werden könnte, welche in der Art der Wirkung Ihrer Magnetsäule ähnlich sein würde. Wäre dieses überhaupt möglich, so würde nicht bloss eine Einrichtung zu treffen sein, bei welcher alle Turmaline zugleich auf denselben Grad erwärmt oder erkältet werden könnten, sondern es würde auch sehr viel auf die Art ankommen, wie die Verbindung der ungleichnamigen Pole bewerkstelligt wird . . ."

Gedenken wir hier auch eines Versuches, über welchen Davy in seiner Londoner Vorlesung vom Jahre 1806 berichtete. Er sagt:

„Die Wärme bewirkt manchmal nicht nur die freiere Bewegung der Molecüle, sondern sie scheint in manchen Fällen die elektrische Energie der Körper zu erhöhen. Das Glas, der Turmalin, der Schwefel, sie geben uns Beispiele dieser Art von Energie. Ich erwärmte eine Scheibe aus Kupfer und eine Scheibe aus Schwefel miteinander und maass ihre Elektricität in dem Grade, als sich ihre Temperatur erhob. Diese Elektricitäten, bei

---

[1]) Weitere Abhandlungen über diesen Gegenstand:
W. Hankel: Ueber die Thermoelektricität der Krystalle. Annalen der Physik und Chemie, 1840, zweite Reihe, Bd. XIX, p. 493. Ferner 1844, Bd. LXI, p. 281. P. Riess und G. Rose: Ueber die Pyroelektricität der Mineralien. Prüfung und Richtigstellung des Brewster'schen Verzeichnisses. — Obige Annalen, 1843, Bd. LIX, p. 353.

56^0 F. kaum bemerkbar, erlangten bei 100^0 desselben Thermometers die Fähigkeit, die Goldblättchen (des Elektroskops) ohne Condensator zu beeinflussen. Die Elektricitäten wuchsen noch bedeutender an, als sich die Temperatur des Schwefels dem Schmelzpunkte näherte."

W. Nernst[1]) sagt Folgendes über Pyroelektricität: „Eine eigenthümliche, von der bisherigen Art von Contactpotentialen sehr verschiedene Potentialdifferenz findet sich bei Krystallen von gewissen Symmetrieeigenschaften; es sind dies die Erscheinungen der Pyro- und Piezoelektricität. Die Richtungen, nach der sich die Elektricitäten scheiden, sind hier durch die Krystallstructur bedingt; über den Mechanismus dieser elektromotorischen Kräfte hat Riecke, fussend auf gewissen Anschauungen über eine elektrische Polarität der Moleküle, sich Rechenschaft zu geben gesucht. Auf Grund allgemeiner Betrachtungen haben Riecke und Voigt versucht, die Erscheinung der Pyroelektricität auf das Auftreten innerer Spannungen in den Molecülen und somit auf die Piezoelektricität zurückzuführen. Es gelang sogar quantitativ aus den beobachteten piezoelektrischen Contactpotentialen die pyroelektrischen abzuleiten, so dass also eine künftige weitere theoretische Behandlung jener Potentialdifferenzen nur noch mit der Piezoelektricität der Krystalle zu rechnen hat."

Ritter's thermoelektrischer Versuch. Ungefähr im Jahre 1798 versuchte Ritter von einem präparirten Frosche eine Zuckung zu erhalten, indem er als Erreger nicht zwei verschiedene Metalle (Silber und Zink), sondern Stangen aus *gleichem*

[1]) W. Nernst: „Ueber Berührungselectricität." Referat für die 68. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Frankfurt a. M. Section Physik. — Von Nernst angegebene Literatur: Riecke, Wiedemann's Annalen, 1893, p. 430. — Riecke u. Voigt, selbe Annalen, 1892, p. 523.

Metalle anwandte. Hierüber berichtete er:[1]) „Ich erhielt nicht die mindeste Zuckung, keine Spur davon, wenn die Erreger beide durchgängig homogene Zinkstangen waren. Ich *erhitzte* die eine davon über glühenden Kohlen, indes die *andere kalt* wie bisher blieb, und schloss von neuem. Entschieden war hier Zuckung da, und zwar in dem Schenkel des Nerven, der mit dem *heissen* Zink in Verbindung kam. Ich erhitzte darauf beide Zinkstangen gleichförmig, aber jetzt erschien keine Zuckung mehr. Der nämliche Versuch gelang mir an demselben Frosche, als ich statt zwei Zinkstangen zwei ebenso gleiche von *Blei* nahm, und damit wie erwähnt verfuhr. In jenem, wie in diesem Versuche war die Contraction beständig auf der Seite des heissen Metalles, so dass das kalte Metall gleichsam dadurch die Stelle des Silbers zu vertreten bekam, und das wärmere jetzt mehr als Blei, als Zink, wirkte, wie vorher. Aber was von diesen *Ketten* gilt, gilt ebenso völlig von der *Batterie* u. s. w.; und giebt ein kleiner *Temperaturunterschied* schon solchen Ausschlag, wie gross erst muss der sein, den Unterschiede von Tausenden von Graden geben? . . ."

Schweigger's Anregung zu Thermobatterien. In einem aus Bayreuth, 2. Juni 1806 datirten und an den Hofrath Hildebrandt in Erlangen gerichteten Briefe beschreibt Schweigger eine Batterie, in welcher becherförmige Gefässe als Elektroden[2]) dienen (Fig. 16). In dem Briefe heisst

[1]) „Versuche und Bemerkungen über den Galvanismus der Volta'schen Batterie, von J. W. Ritter." Briefe an den Herausgeber der Annalen der Physik, 1801, Bd. IX, p. 292.

[2]) Ursprünglich hatte er Platinbecher mit Zink in Aussicht genommen. Dann verfiel er auf Kohlenbecher und sagt: „Die Kohlenbecher aber könnten vielleicht am Allerleichtesten durch das Einkitten langer und oben mit einem Metalle verbundener thermoxydirter Kohlenstreifen (schon etwas breitere und längere als die gewöhnlichen zum Zeichnen angewandten Reisskohlen möchten recht gut dienen) in gläserne oder porzellanene Gefässe erhalten

es weiter: „Die Becher, welche man natürlich isoliren müsste, könnten leicht einer *höheren,* bei allen gleichmässig steigenden *Temperatur* ausgesetzt werden, wobei in gewisser Beziehung wohl nicht ganz uninteressante Beobachtungen gemacht werden könnten. *In sehr hoher Temperatur würden sich vielleicht die Pole umkehren.* Wir müssen dies aus der Aehnlichkeit der Säule mit dem Turmalin vermuthen. Was ich hier andeutete, werden Sie mir erlauben, noch ein wenig auszuführen. Es ist nämlich klar, dass wir bei offenen, mit Flüssigkeit gefüllten Gefässen nie einen Hitzegrad erreichen können, der über den des siedenden Wassers hinausgeht. *Aber wir sollten billig in weit höherer*

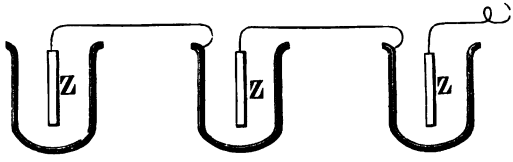


Fig. 16.

Temperatur galvanische Versuche anstellen. Und dann erst würde vielleicht jene angedeutete Umkehrung der Polarität eintreten . . . ." [1])

Als Schlussbemerkung in obigem Briefe finden wir: „Leidefrost's Versuch mit einem Tropfen reinen Wassers, der in einen glühenden blanken eisernen Löffel gegossen wird, oder was gleichbedeutend ist, die bekannte Wasserzersetzung

werden. Ein solcher Becherapparat würde sicherlich sehr bedeutend wirken, da Zink und thermoxydirte Kohle die entferntesten Glieder in der uns bisher bekannten galvanischen Spannungsreihe sind, und zugleich der allerwohlfeilste sein . . . ."

[1]) Schweigger beschreibt sodann eine Batterie, zusammengestellt aus Papin'schen Töpfen, wobei das Gefäss aus Eisen, Kupfer oder Messing die eine Elektrode, ein isolirt aufgesetzter Zinkdeckel aber die andere Elektrode bilden Die Töpfe sollten in ein erhitztes Sandbad gesetzt oder aber durch Brennspiegel erhitzt werden.

in einem glühenden eisernen Rohre, wodurch Wasserdämpfe geleitet werden, ist so wie überhaupt jede Oxydation (wenigstens auf nassem Wege) ein galvanischer Process, *und in der That scheint es mir nicht unmöglich, selbst aus glühenden Metallen galvanische Batterien zu erhalten* In höherer Temperatur eröffnet sich wahrscheinlich ein ganz neues Feld für den Galvanismus; hier sind vielleicht die lange gesuchten galvanischen Batterien zu finden, bei denen das Wasser (wiewohl nur scheinbar) ausgeschlossen ist . . . ."

Es folgten weitere Abhandlungen Schweigger's. Wir entnehmen denselben bloss das Schluss-

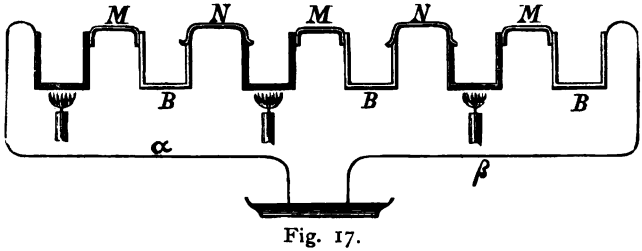


Fig. 17.

capitel,[1]) in welchem wieder von der Thermobatterie die Rede ist. Es lautet: „Zum Schlusse will ich hier zugleich noch einer galvanischen Batterie aus *einem* festen und *einem* flüssigen Leiter gedenken, *wo bloss durch Temperaturunterschied die elektrische Differenz begründet wird.*

„Man hatte bisher galvanische Batterien aus zwei verschiedenen festen und einem flüssigen, aus zwei verschiedenen flüssigen und einem festen, und aus drei flüssigen Leitern. Folgende Batterie ist bloss mit Hilfe *eines* flüssigen und *eines* festen Leiters construirt. In Fig. 17 stellen nämlich *A* und *B* Schalen aus Kupfer vor, die abwechselnd durch

[1]) „Galvanische Combinationen. Von J. S. C. Schweigger, der Mathematik und Physik Professor." Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie, 1810, Bd. IX, p. 704.

einen nassen, mit Salzwasser getränkten Streifen *N*, und einen Messingdraht *M* verbunden sind. In alle wird verdünnte Salzsäure gegossen. Unter jeder Schale *A* entzünde man nun eine Wachskerze, und sogleich wird sich der galvanische Process einstellen, indem der Polardraht α sich verkalkt,[1]) während an β sich Wasserstoffgas entbindet. Ich hatte nur 14 Kupferschalen, die so geordnet waren, dass ich 7 polarische Wasserschichten erhielt, und dennoch zeigte sich bei dieser schwachen Batterie an den Polardrähten von Messing, die sich in mit wenig Salzsäure vermischtem Wasser befanden, die bekannten galvanischen Erscheinungen sehr deutlich. Die Gasentbindung hörte bald auf, wenn ich die Lichter auslöschte, und stellte sich alsobald nach Anzündung derselben wieder ein ....

„Man mag nun" — sagt Schweigger weiter — „diese Erscheinungen entweder aus der Heterogenität des durch die aufsteigende Flamme *erhitzten* und des *kalten* Metalles in Hinsicht auf elektrisches Leitungsvermögen, oder daraus erklären, dass jene Batterie, da verdünnte Salzsäure bloss mit Hilfe der Wärme das Kupfer angreift, gleichsam aus zwei heterogenen feuchten und einem flüssigen Leiter construirt angesehen werden könne: — *genug, dass hier zum erstenmale mit erhöhter Temperatur (mittelst der Flamme) Galvanismus hervorgerufen wird.* Wenn aber Galvanismus und Chemismus, wie Ritter, über dessen Verlust nun die Wissenschaft klagt,[2]) oftmals wiederholte, einerlei ist: *so kann die Anwendung der Flamme*

[1]) „Verkalkt" nach einer früheren Vorstellung der Phlogistiker. Die sich oxydirenden Metalle „verkalkten" sich und verloren dabei ihr Phlogiston, das Priestley mit dem elektrischen Fluidum identisch erklärte. Siehe Brief Priestley's in Nicholson's Journal, 1802, vol. I, p. 198. Gilbert's Annalen, 1803, Bd. XII, p. 466.

[2]) Johann Wilhelm Ritter, geboren am 16. December 1776, starb am 23. Januar 1810. Er war, wie es in einem zeitgenössischen Nachruf heisst, ein Mann, „der Grosses begonnen in grossem Geiste

zur Hervorbringung galvanischer Erscheinungen umsoweniger gleichgiltig scheinen, je wichtiger die Rolle ist, welche das Feuer bei chemischen Processen spielt. Wenigstens lässt sich auf dem hier eingeschlagenen Wege der gleichfalls von Ritter aufgestellte Satz prüfen, dass der galvanische und der Oxydationsprocess ein und derselbe sei. Es fragt sich nämlich, ob nicht an die Stelle des Oxydationsprocesses, der wenigstens bisher jeden galvanischen begleitete, andere chemische Processe, *bei denen das Feuer wirksam ist,* treten könnten, z. B. Destillationsprocesse . . ."

Aus den obigen Ausführungen geht zur Genüge hervor, dass der Erfinder des Thermoelementes eigentlich Ritter ist, dessen Beobachtungen von Schweigger aufgegriffen und weiter ausgeführt worden. Wir können bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass man in unzähligen Abhandlungen und Lehrbüchern die Erfindung des Thermoelements Seebeck zuschreibt, während der Versuch Ritter's selten, die Anregungen Schweigger's aber gar nicht angeführt werden. Wir werden aus dem Nachfolgenden ersehen, dass Seebeck nur zufällig, und ganz andere Ziele verfolgend, auf das Thermoelement geführt wurde, während Ritter und Schweigger direkt auf die Möglichkeit der Construction von auf Temperaturunterschieden basirenden Thermoelementen hinwiesen, und zwar mindestens 20 Jahre vorher, bevor Seebeck seine Versuche veröffentlichte.

---

und mit tiefem Gemüth, von Wenigen gefasst und daher von Vielen als Schwärmerei und Mysticismus verurtheilt. Aber es wird die Zeit kommen, da man von ihm bekennen wird, was Lichtenberg von manchen als Schwärmer Verrufenen früherer Jahrhunderte aussprach; seine Blicke in die Wissenschaft und sein Leben in derselben werden noch in späteren Zeiten Geister erhellen und beleben, und mit Dank und Bewunderung die Betrachtung zu ihm wenden, wenn der Name derer, die nur, indem sie auf seine Schultern treten, und in seiner Verkleinerung gross zu werden suchen, längst verschollen sein wird . . . ."

Seebeck's[1]) **thermomagnetische Versuche.** Aus den Untersuchungen, welche Seebeck vor ungefähr 80 Jahren über den „Magnetismus der galvanischen Ketten" anstellte, hatte sich ergeben: „dass die Intensität des *„Magnetismus"* dieser Ketten in geradem Verhältniss zu der Energie der durch den feuchten Leiter begründeten chemischen Action stehe, mit dieser steige und falle". Bei Fortsetzung seiner Untersuchungen über „das gegenseitige Verhalten der elektrischen, chemischen und magnetischen Thätigkeiten" stiess Seebeck auf Erscheinungen, die ihm anzudeuten schienen, *„dass auch wohl zwei Metalle für sich, kreisförmig miteinander verbunden, ohne Mitwirkung irgend eines feuchten Leiters magnetisch werden möchten"*. Es schien dem Forscher: „dass nicht sowohl die Action an dem *Berührungspunkte* der Metalle miteinander, als vielmehr die *Ungleichheit* der Actionen an den beiden Berührungspunkten der Metalle mit dem feuchten Leiter die magnetische Polarisation der ganzen geschlossenen Kette begründe"; auch zweifelte er nicht daran, dass „selbst dann, wenn der Action am zuerst genannten Berührungspunkte ein Antheil an der Erregung des Magnetismus zugestanden werden müsste, doch schon das Uebergewicht der Action an einem der Berührungspunkte über die an den anderen beiden Berührungspunkten eine magnetische Spannung veranlassen könne"; und dieses berechtigte ihn zu der Erwartung, *dass bei irgend einem eintretenden Missverhältniss in dem Zustande der Berührungspunkte* zweier kreisförmig miteinander verbundenen Metalle eine magnetische Polarisation hervortreten könne.

[1]) Seebeck: „Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturverhältnisse." Auszug aus vier Vorlesungen, welche in der Akademie der Wissenschaften am 16. August, am 18. und 25. October 1821 und am 11. Februar 1822 gehalten worden. – Abhandlungen der physikalischen Classe der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Aus den Jahren 1822 und 1823. Berlin, 1825.

Zu den ersten in diesem Sinne unternommenen Versuchen wählte Seebeck zwei Metalle, die er als Glieder in den gewöhnlichen galvanischen Ketten mit *Kupfer* verbunden, in manchen Stücken abweichend und veränderlich gefunden hatte; *Wismuth* und *Antimon*. Durch beide sah er seine Erwartung erfüllt, doch war ihre Wirkung verschieden:

Eine Scheibe von *Wismuth* unmittelbar auf einer *Kupferscheibe* liegend, zwischen die beiden Enden eines im magnetischen Meridian liegenden spiralförmig gewundenen Kupferstreifens von 40 Fuss Länge und $2^1/_2$ Linien Breite gebracht, zeigte bei der Schliessung des Kreises sogleich eine deutliche Declination der Magnetnadel. Auch ein einfacher Streifen von *Kupferblech*, bügelförmig um die Boussole geschlagen und mit der *Wismuthscheibe* in Berührung gebracht, gab dieselbe Declination. Eine Scheibe von *Antimon* zwischen den Enden der Spirale oder des einfachen *Kupfer*streifens verhielt sich anders; das Verhalten des Antimons erwies sich dem des Wismuths gerade entgegengesetzt.

Bei allen seinen diesbezüglichen Versuchen hatte Seebeck die Kette in der Art geschlossen, dass er die zu untersuchende Metallscheibe auf das untere Ende der Spirale oder des einfachen Streifens legte, und das obere frei schwebende Ende mit den Fingern auf die Scheibe niederdrückte. „Es konnte daher bei den ersten Versuchen wohl die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die *Hand* hier die Stelle des feuchten Leiters vertrete, und ob nicht Wismuth und Antimon nur dadurch entgegengesetzte Declinationen bewirkten, dass das eine unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Hand mit Kupfer $+E$ und das andere $-E$ werde."

Sehr eingehende Versuche mit den verschiedensten Metallen und Erzen erwiesen, dass die

Feuchtigkeit der Hand mit den wahrgenommenen Erscheinungen nichts zu thun habe. Doch liess sich auch constatiren, dass die Wirkung auf die Magnetnadel am stärksten war, wenn die Metalle und Erze unmittelbar mit der Hand berührt wurden. Sie waren schwächer, wenn die Schliessung mit dünnen Zwischenkörpern geschah, ja es fiel jede Wirkung auf die Magnetnadel weg, wenn die Enden der Spirale mit 2 Fuss langen Glas-, Holz- oder Metallstangen auf die Metallscheiben niedergedrückt wurden. Doch bald zeigte sich eine Bewegung der Magnetnadel, wenn die Hand an das untere Ende der Metallstangen, nahe dem Orte, wo sie den Bogen berührten, gelegt wurde, und wenn sie dort einige Zeit verweilte. „Nach diesen Erfahrungen" — erzählt Seebeck — „musste sich der Gedanke aufdrängen, dass nur *die Wärme*, welche sich von der Hand dem einen Berührungspunkte der Metalle stärker mittheilt, die Ursache des Magnetismus in diesen zweigliedrigen Ketten sein möchte. Demnach war zu erwarten, dass ein *höherer Grad der Temperatur* als der, welcher den Metallen von der Hand mitgetheilt werden konnte, *auch eine höhere magnetische Spannung bewirken müsse.* Der folgende Versuch bestätigte dies.

„Eine Wismuthscheibe wurde mit den beiden Enden einer Kupferspirale in Berührung gebracht, *unter* die geschlossene Kette eine *kalte* und *auf* dieselbe eine über einer Lampe *erwärmte* Kupferscheibe gelegt. Es erfolgte sogleich eine Declination und dazu eine viel lebhaftere als bei früheren Versuchen. Wurde die warme Kupferscheibe *unter* den sich mit dem Kupferstreifen in Berührung befindlichen Wismuth gelegt, so erfolgte, wenn alles Uebrige unverändert blieb, eine östliche Declination, welche ebenso lebhaft war als vorhin die westliche."

In den weiteren von Seebeck ausgeführten Versuchen mit den verschiedensten Metallen erlangten dieselben, zu zweien miteinander ver-

bunden, bei erhöhter Temperatur eines der Berührungspunkte eine „magnetische Polarisation"; bei gleicher Temperatur beider Berührungspunkte *keine.* Aus allen diesen Versuchen schloss Seebeck endlich: *„dass die erste und wichtigste Bedingung der Erscheinung des freien Magnetismus*[1]*) in diesen metallischen Kreisen Differenz der Temperatur an den beiden Berührungspunkten der Glieder ist."*

Im weiteren Verfolge seiner Untersuchungen constatirte Seebeck, dass die „magnetische Spannung" in diesen metallischen Ketten *um so stärker sei, je grösser die Differenz der Temperatur an den beiden Berührungspunkten ist;* ferner, dass eine Vergrösserung der Oberfläche der sich berührenden Metalle keine Verstärkung des „Magnetismus" zu bewirken scheine; endlich, dass diese durch Temperaturdifferenz „magnetischen" Kreise in ihrem Verhalten gegen die Magnetnadeln vollkommen den galvanischen Ketten gleichen.

Seebeck stellte auch Versuche bei relativ hohen Temperaturen an. Ein von ihm construirtes Element, in welchem *Kupfer* mit fliessendem *Wismuth* verbunden ist, ist in Fig. 18 dargestellt. Diesem ersten Versuche folgten andere: *Kupfer* in Verbindung mit fliessendem *Zinn, Blei, Zink, Antimon, Messing* und *Silber; Blei* mit fliessendem *Zinn* oder umgekehrt *Zinn* mit fliessendem Blei; reines *Gold* mit fliessendem *Silber* oder *Kupfer.*

Seebeck stellte auch eine „magnetische Reihe" der von ihm untersuchten Metalle zusammen, und

---

[1]) Seebeck glaubte nicht an die „Identität der Elektricität und des Magnetismus", und besonders nicht „an die seit Oersted's Entdeckung aufgestellten elektromagnetischen Theorien, welche aus der Circulation der an den Berührungspunkten zweier Metalle mit einander erregten Elektricität den Magnetismus derselben ableiten . . ." Er glaubte an eine „Unabhängigkeit der magnetischen Polarisation" seiner zweigliedrigen Ketten „von der Richtung der freien, am Elektrometer nachweisbaren Elektricitäten, welche sich am Berührungspunkte der Metalle trennen, frei werden . . ." Er glaubte an einen freien Magnetismus.

zwar wie folgt: Oestliche Ablenkung der Magnetnadel — Wismuth — Nickel — Kobalt — Palladium — Platin Nr. 1 — Uran — Kupfer Nr. 0 — Mangan — Titan — Messing Nr. 1 — Gold Nr. 1 — Kupfer Nr. 1 — Messing Nr. 2 — Platin Nr. 2 — Quecksilber — Blei — Zinn — Platin Nr. 3 — Chrom — Molybdän — Kupfer Nr. 2 — Rhodium — Iridium — Gold Nr. 2 — Silber — Zink — Kupfer Nr. 3 — Wolfram — Platin Nr. 4 — Cadmium — Stahl — Eisen — Arsenik — Antimon — Tellur — Westliche Ablenkung der Magnetnadel.

Die mit Erzen angestellten Versuche ergaben *Bleiglanz* als den einzigen metallhaltigen Körper,

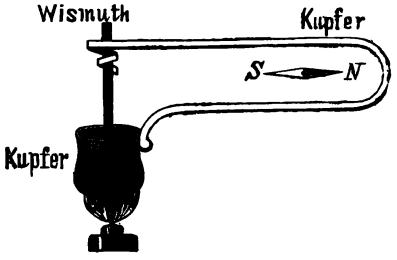


Fig. 18.

der über *Wismuth* stand. Dem letzteren zunächst kam *Schwefelkies*, nach *Nickel* folgte *Kupferkies*. Seebeck fiel es auf, dass solch eminent schwefelhaltige Erze, wie Schwefelkies und Kupferkies ihren Platz in der Nähe der östlichen (d. h. elektronegativen) Metalle einnehmen. Auch wies er schon damals auf den Einfluss der Structur der Metalle und Erze auf ihr „thermomagnetisches" Verhalten hin.

Seebeck wies ferner nach, dass bei gewissen Temperaturen der Metalle ein Aufhören der Polarisation, ein Nullpunkt, bei fortschreitender Temperaturerhöhung aber eine *Umkehrung* der Polarisation (sagen wir der Stromrichtung) eintreten werde.

Auch mit *Kohle* stellte Seebeck Versuche an. Er berichtete hierüber: „Kohle von Fichten- und Buchenholz fand ich gänzlich unwirksam in der Verbindung mit den Metallbogen; nur ein einziges Stück Kohle von einem mir unbekannten Holze, welches ich von Herrn Schweigger vor mehreren Jahren unter dem Namen einer „thermoxydirten Kohle" erhalten hatte, zeigte sich mit einigen Metallen wirksam, namentlich mit *Kupfer* Nr. 2, *Silber* und *Zink* und nahm *unter* diesem seine Stelle ein."

Seebeck bemerkte schon bei seinen ersten Versuchen, dass Metalle, welche für homogen zu halten waren, ebenso wohl „einer magnetischen Polarisation durch Temperaturdifferenz fähig seien, wie die kreisförmig verbundenen heterogenen Metalle." Die in der vorhergehenden „magnetischen Reihe" angeführten Platin-, Gold- und Kupfersorten übten auf die Magnetnadel nicht nur dann einen Einfluss aus, wenn ihrer zwei von gleichnamiger Art in Form von Stangen oder Blechstreifen miteinander verbunden waren, wo dann schon eine mässige Erwärmung eines der Berührungspunkte eine nicht unbeträchtliche Wirkung ausübte; sondern die meisten dieser Metalle übten auch dann eine Wirkung aus, als sie nur einfache und durchaus gleichartige Kreise bildeten und ein Theil derselben in der Temperatur erhöht oder erniedrigt wurde. „Alle *einfachen Kreise* erforderten jedoch, um gleiche Wirkung wie die aus zwei Sorten eines Metalles zusammengesetzten Ketten auszuüben, eine bedeutend stärkere partielle Temperaturerhöhung als diese. Die Wirkung wurde in den *einfachen* Metallkreisen am stärksten gefunden, wenn ein Theil derselben sich im *fliessenden oder glühenden Zustande befand,* und wenn die Enden des die Boussole umschliessenden gleichartigen Metallbogens wechselweise in den fliessenden Theil eingetaucht wurden; oder wenn das eine Ende eines oxydirbaren Metallbogens

glühend mit dem anderen kalten Ende desselben in Berührung gebracht wurde."

Versuche anderer Forscher. Dass die von Thermoelementen entwickelten Wirkungen auf das Auftreten eines elektrischen Stromes in denselben zurückzuführen seien, wies Cumming durch ein einfaches Experiment nach (Fig. 19). Er stellte aus Drähten ein Viereck her, dessen drei Seiten aus Silberdraht, die vierte aus Platindraht angefertigt waren. Dieses Viereck wurde so aufgehangen, dass das Platin nach unten zu liegen kam.

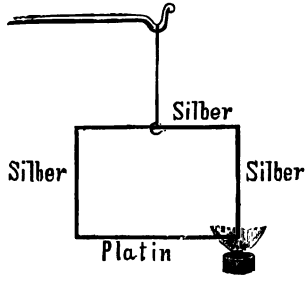


Fig. 19.

Wurde nun die eine Löthstelle angewärmt, so drehte sich das Viereck, sobald der eine Pol eines Magnetes der anderen Löthstelle genähert wurde. Wurde das Viereck auf den Magnetpol selbst aufgehangen, drehte es sich ebenfalls, sobald eine Löthstelle erwärmt wurde.

Die Inductionswirkungen des in Thermoelementen auftretenden Stromes wurde von Zantedeschi[1]) nachgewiesen, der krystallinische Metallstangen mit isolirtem Kupferdraht umwickelte und dieselben ungleich erwärmte. Der in der Drahtspirale inducirte Strom wechselte seine Richtung,

[1]) Bibl. univ. t. XV, p. 190.

je nachdem das eine oder das andere Ende der Metallstange (zumeist Antimon und Wismuth) erwärmt wurde. Hier sei auch der einschlägigen Versuche von Antimori, Linari, Wheatstone u. s. w. gedacht, welche die Identität des thermoelektrischen Stromes mit dem galvanischen nachwiesen.

Oersted und Baron Fourier wiederholten die Versuche Seebeck's und stellten im Jahre 1823 Thermobatterien von sechs, dreizehn und zweiundzwanzig Elementen her. Sie machten hierbei die Erfahrung, dass die auftretenden Ströme wohl von grosser Stärke, jedoch von schwacher Spannung seien.

Lange glaubte man, die thermoelektrischen Ströme seien anderer Natur wie die Volta'schen, bis Faraday im Jahre 1833 den Satz aufstellte, dass Elektricität, was immer auch ihre Quelle sein möge, in ihrer Natur identisch ist.[1])

Hankel befasste sich mit dem Gedanken, „eine wirksame thermoelektrische Kette aus verschiedenen Metallen zu construiren, auch wenn alle Verbindungsstellen dieselbe Temperatur hätten,"[2]) und zog aus seinen Versuchen die Schlussfolgerung, dass ein thermoelektrischer Strom bei gleicher Temperatur aller Verbindungsstellen unmöglich sei.

In dem Streite, der sich entspann, ob die thermoelektrischen Erscheinungen auf Wärmeleitung oder auf -Strahlung beruhen,[3]) ergriff auch Magnus das Wort und wies vor allem nach, dass in einem wirklich homogenen Schliessungskreis kein thermoelektrischer Strom entstehen könne. Ferner wies

---

[1]) Experimental Researches in Electricity. Philosophical Transactions, Januar 1833.

[2]) Hankel: „Ueber die Thermoelektricität der Metalle, und metallischen Mineralien." Annalen der Physik und Chemie, 1844, Bd. LXII, p. 197. — „Ueber die Stärke der thermoelektrischen Ströme zwischen Metallen." Selber Band, p. 479.

[3]) Nobili meinte, jeder elektrische Strom beruhe nur auf einer Bewegung der Wärme; Becquerel machte das thermoelektrische Vermögen jedes Metalles nicht nur von dem Ausstrahlungsvermögen, sondern auch von seiner specifischen Wärme abhängig.

er auf Grund seiner Versuche nach, dass weder die Bewegung noch das Ausstrahlungsvermögen der Wärme einen Einfluss auf die Hervorbringung eines Stromes haben könnten, sondern dass die Elektricität durch die Berührung heterogener Substanzen erzeugt sei.[1])

Avenarius stellte im Jahre 1863 Versuche an,[2]) welche ihn zu dem Schlusse führten, „dass die Elektricität durch Berührung, als eine Function der Temperatur, eine vollständige Aufklärung aller die Thermoströme betreffenden Thatsachen liefert, und dass diese eine Function zweiten Grades sei".

Frühere Thermobatterien und ihre Verwendung. Eine der frühesten Verwendungen der Thermoelemente war jene zum Messen der EMK Volta'scher Zellen. Man wählte hierzu das Wismuth-Kupferelement (bei einem Temperaturunterschied von 1 bis 100° C. zwischen den Löthstellen) weil es constant war und eine ziemlich schwache EMK aufwies, so dass dieselbe nur einen geringen Bruchtheil der zu messenden EMK der galvanischen Zellen ausmachte. So kam z. B. die EMK von 55 hintereinander geschalteten Wismuth-Kupferelementen jener eines Volta'schen Elementes Zink-Cadmium gleich. Regnauld's[3]) Messbatterie, die er im Jahre 1855 construirte, bestand aus 60 Wismuth-Kupferelementen; das Wismuth war aus Stäben von 174·6 *mm* Länge und 4 *mm* Durchmesser, das Kupfer aus Draht von 1 *mm* Durchmesser und 105 *mm* Länge hergestellt. Die Löthstellen wurden durch Einbringung des Kupferdrahtes in das schmelzende Wismuth hergestellt.

[1]) Magnus: „Ueber thermoelektrische Ströme." Annalen der Physik und Chemie, 1851, Bd. LXXXIII, p. 469.

[2]) Avenarius: „Die Thermoelektricität, ihrem Ursprunge nach, als identisch mit der Contactelektricität betrachtet." Obige Annalen, 1863, Bd. CXIX, p. 406,

[3]) Regnauld: „Recherches sur les forces électromotrices et sur une nouvelle méthode propre à les déterminer." Annales de Chimie et de Physique, 1855, 3. série, tome, XLIV, p. 453.

Wie aus Fig. 20 ersichtlich ist, tauchte die eine Löthstelle in schmelzendes Eis, die andere in geschmolzenes Wachs, das durch ein heisses Wasserbad auf constanter Temperatur erhalten wurde.

Das in den Versuchen Pouillet's und E. Becquerel's verwendete Normal-Thermoelement Wismuth-Kupfer entwickelte eine EMK, welche im Verhältnisse von 1 : 0·004826 zur EMK eines Volta'schen Elementes Kupfer-Kupfersulfa-amal-

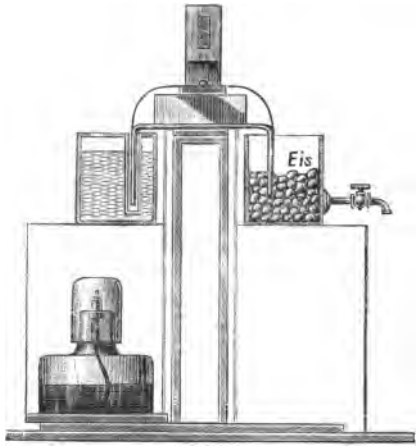


Fig. 20.

gamirtes Zink-Zinksulfat stand; d. h. zur Erreichung der EMK eines solchen Volta'schen Elementes waren 207·2 Normal-Thermoelemente Wismuth-Kupfer nothwendig. Ein Tellurium-Kupferelement ergab schon das Verhältniss 1 : 0·039949, ein Tellurium-Neusilberelement 1 : 0·041209, wobei der Temperaturunterschied zwischen den Löthstellen immer 100° C. betrug.

Bei grösseren Temperaturunterschieden liess sich auch eine bedeutend höhere EMK erzielen. E. Becquerel's Versuche mit einem Thermoele-

mente,[1]) das aus einer starken Schwefelkupferstange und aus Neusilberdraht bestand, ergab, wenn man die EMK des vorhin erwähnten galvanischen Elementes mit 1 annimmt, folgende EMK:

Bei einem Temperaturunterschied der Löthstellen von		Anzahl der Thermoelemente, die das Aequivalent eines Volta'schen Elementes bilden
100°	0·0340	29·4
200°	0·0598	16·7
300°	0·0870	11·5
358·5°	0·1075	9·0
400°	0·1263	7·9
460°	0·1782	5·6
500°	0·2175	4·6
600°	0·2840	3·5
700°	0·3347	3·0
800°	0·3806	2·6
circa 1030°	0·4219	2·4

Nobili und Melloni construirten eine aus 50 Wismuth-Antimonelementen bestehende Thermosäule, verbunden mit einem Galvanometer. Der Apparat diente zur Nachweisung *ausserordentlich geringer Temperaturunterschiede;* mit demselben wurde die Körperwärme der Insecten, die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Wärme u. s. w. gemessen. Auch die Wirkungen gewisser krystallisirter Körper auf die dunkle Wärme wurde mit diesem Apparat nachgewiesen.

Auch zur *Messung von hohen Temperaturen* wurde das Thermoelement zeitlich verwendet. Ein Stromkreis, gebildet aus zwei ungleich grossen Stücken Platindrahtes und einem Galvanometer, kann als Thermometer dienen, sobald die eine Löthstelle auf constanter Temperatur erhalten wird, während die andere sich auf der zu messenden Temperatur befindet.

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique, 1866, 4. série, tome VII, p. 431.

Industrielle Thermoelemente. Bis hierher haben wir keiner allgemeinen Verwendung des Thermoelementes Erwähnung thun können. Erst zu Ende der Dreissigerjahre begann man sich mit dem Gedanken zu befassen, dem Thermoelemente einen Platz in der Praxis einzuräumen. Wohl hatte man bis dahin Thermobatterien von grossen Dimensionen hergestellt, dieselben waren aber fast ausschliesslich für Laboratoriumsgebrauch bestimmt, und ihre Construction war eine umständliche und kostspielige. Wir wollen nun die weitere Entwickelung des Thermoelementes, das sich immer mehr und mehr zu vereinfachen beginnt, verfolgen.

Nobili's im Jahre 1832 construirte Strahlensäule [1]) (Pila a raggi) wurde vom Erfinder folgendermaassen beschrieben: „Man denke sich verschiedene Radien in einer Ebene, von einem und demselben Punkte ausgehend, und auf jedem derselben eine thermoelektrische Kette gelegt, bestehend aus einem Wismuth- und einem Antimonstäbchen. Alle Stäbchenpaare seien an einem Ende zugespitzt, und mit diesem gegen den gemeinschaftlichen Mittelpunkt gerichtet, so entfernt jedoch noch voneinander, dass sie sich nicht berühren; auch sei die Ordnung der Metalle in jedem Paare dieselbe, so dass sich in allen das Wismuth z. B. rechts von dem Antimon befinde. Die Verbindung der benachbarten Paare geschehe (am Rande) durch Bogen oder Streifen entweder von Antimon oder Wismuth, mittelst zweckmässiger Löthung."

Bei den von Nobili angegebenen Thermosäulen endigen die abwechselnden Enden in zwei horizontalen Flächen. H. W. Dove [2]) construirte

---

[1]) Annalen der Physik und Chemie, 1835, zweite Reihe, Bd. VI p. 525. Hier findet sich auch eine Beschreibung der Nobili'schen „Schlitzsäule".

[2]) Dove: Beschreibung einer Thermosäule für constante Ströme. Annalen der Physik und Chemie, 1838, zweite Reihe, Bd. XIV, p 592.

im Jahre 1838 eine „Parallelsäule", welche aus einem horizontalen, durch einen Achsenschnitt entstandenen Cylinder aus einer isolirenden Substanz bestand, der mit gebogenen Eisen- und Platindrähten derart bedeckt war, dass alle Eisendrähte in einer rechts, alle Platindrähte in einer links gewundenen Spirale lagen, die zusammengeflochtenen, unten gleich weit hervorragenden Enden aber zwei der Achse des Cylinders parallele Linien bildeten.

Muncke beschrieb im Jahre 1839 ausführlich die Constructionsbedingungen für grössere Thermosäulen und schlug vor, dieselben für die elektrische Telegraphie zu verwenden.[1])

Thermoelement von Bunsen. Unter den zu Thermoelementen verwendbaren Metallen nimmt Wismuth in der thermoelektrischen Spannungsreihe die höchste und eine Legirung von 2 Theilen Antimon mit 1 Theil Zinn die niedrigste Stelle ein. Bunsen, der sich ebenfalls mit der Vervollkommnung des Thermoelementes befasste, fand durch Versuche, dass Pyrolusit in dieser Reihe noch über dem Wismuth stehe, und natürlicher Kupferkies noch weit über dem Pyrolusit. Er combinirte im Jahre 1864 Kupferkies mit Kupfer zu einem thermoelektrischen Paar und erhielt unter sonst gleichen Verhältnissen beiweitem stärkere Ströme, als durch irgend eine der bis damals gebräuchlichen Thermoketten. In einem von ihm construirten Elemente verwendete er eine Kupferkiesplatte von $40 \times 70 \times 4$ *mm*, in welcher zwei platinplattirte Kupferzapfen steckten, von welchen der eine erhitzt wurde, während der andere in Wasser gekühlt wurde. Die EMK eines solchen Elementes betrug ungefähr ein Zehntel der einer Daniell'schen Zelle von 17 cm^2 wirksamer Kupferoberfläche. Bunsen bemerkte auch damals, dass natürlicher

[1]) Annalen der Physik und Chemie, 1839, Bd. XLVII, p. 514.

Kupferkies, einmal geschmolzen, eine merkwürdige Veränderung erleide, durch welche er in der thermoelektrischen Spannungsreihe weit unter das Wismuth herabgedrückt werde, so dass man nur das natürlich vorkommende Fossil zu Thermoelementen benützen könne.[1])

Thermoelement von Marcus. Unmittelbar nach Bunsen veröffentlichte Marcus die Beschreibung seiner Thermobatterie, die aus 768 Elementen bestand, die elektromotorische Kraft von 30 Bunsenschen Zink-Kohlenelementen repräsentirte und „pro Tag 240 Pfund Kohle (2 fl. 40 kr.) consumirte".[2]) Das negative Metall bestand aus 10 Gewichtstheilen Kupfer, 6 Zink, 6 Nickel, 1 Kobalt; das positive Metall aus 12 Gewichtstheilen Antimon, 5 Zink, 1 Wismuth. Marcus behauptete, dass durch öfteres Umschmelzen die elektromotorische Kraft der Legirungen erhöht werde. Auch bei dieser Batterie fand eine Kühlung der kalten Löthstellen durch Wasser statt. Die kaiserliche Akademie zu Wien ertheilte Marcus einen Preis von 2500 Gulden „in Anbetracht der Wichtigkeit der von ihm gemachten Erfindung, und damit dieselbe zum Gemeingut werde".

Im Anschluss an die Beschreibung der Marcus'schen Säulen veröffentliche J. Stefan Versuche über das thermoelektrische Verhalten einiger Mineralien.[3]) In der folgenden Aufzählung der Elemente ist immer der elektropositive Körper vorangestellt. Die dabei stehende Zahl bedeutet wie viele der betreffenden Elemente eine elektromotorische Kraft

---

[1] Bunsen: „Thermoketten von grosser Wirksamkeit." Annalen der Physik und Chemie, 1864, Bd. CXXIII, p. 505.

[2]) Marcus: „Eine neue und sehr kräftige thermoelektrische Säule." Anzeiger der kais. Akademie zu Wien, 1865, Nr. 8. Annalen der Physik und Chemie, 1865, Bd. CXXIV, p. 629.

[3]) J. Stefan: „Ueber einige Thermoelemente von grosser elektromotorischer Kraft." Anzeiger der kais. Akademie zu Wien, 1865, Nr. 9. Obiger Band der Annalen der Physik und Chemie, p. 632.

liefern, welche gleich ist der einer Daniell'schen Zelle:

1. Blätteriger Kupferkies—Kupfer: 26.
2. Compacter Kupferkies—Kupfer: 9.
3. Pyrolusit—Kupfer: 13.
4. Compacter Kupferkies—Blätteriger Kupferkies: 14.
5. Kupfer—Krystallisirter Kobaltkies: 26.
6. Körniger Kobaltkies—Kupfer: 78.
7. Kupfer—Schwefelkies: 15·7.
8. Compacter Kupferkies—Schwefelkies: 6.
9. Blätteriger Kupferkies—Schwefelkies: 9·8.
10. Kupfer—Buntkupfererz: 14.
11. Feiner Bleischweif—Kupfer: 9·8.
12. Grober Bleischweif—Kupfer: 9
13. Bleiglanz in grossen Krystallen—Kupfer: 9·8.
14. Bleischweif—Buntkupfererz: 5·5.

Das zuletzt angeführte Element bot die grösste elektromotorische Kraft, doch sind diese Mineralien ziemlich schlechte Leiter.

Thermo-Element von Noë. Sechs Jahre später theilte Waltenhofen mit, dass die Marcus'sche Batterie den anfangs gehegten Erwartungen nicht entsprechen könne, wegen der ausserordentlichen Zerbrechlichkeit der positiven Legirung, sowie wegen der Zunahme des inneren Widerstandes derselben. Er berichtete ferner, dass eine neue Thermosäule construirt worden sei, welche die Marcus'sche Säule an Wirksamkeit weit übertreffe, und dass bei derselben die nasse Kühlung durch eine Luftkühlung ersetzt worden sei. Es war hier die Rede von der Noë'schen Thermobatterie, deren negatives Metall dem Neusilber ähnlich und in Drahtform ausgezogen, das positive aber durch Guss hergestellt und sehr spröde war. Neun bis zehn solcher Elemente ersetzten die elektromotorische Kraft einer Daniell'schen Zelle.[1])

[1]) Waltenhofen: „Bericht über eine neue Thermosäule von grosser Wirksamkeit." Annalen der Physik und Chemie, 1871.

Das Noë'sche Thermoelement wurde von dem jetzigen Patentinhaber G. Rebicek in manchen Stücken verbessert.[1]) Er änderte den kreisförmigen Querschnitt der positiven Legirung in einen grösseren quadratischen um, ferner wendet er als elektronegatives Metall anstatt der Drähte Blechstreifen aus einer besonderen Legirung an. Die einzelnen Elemente, welche in Fig. 21 in halber natürlicher Grösse veranschaulicht sind, haben an die

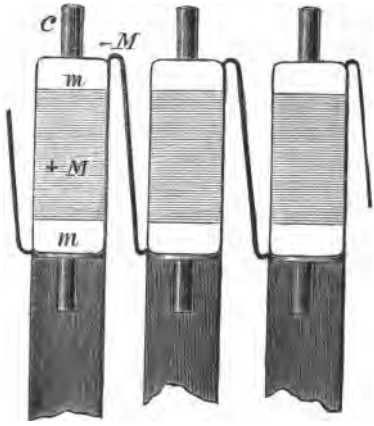


Fig. 21.

positive Legirung (+M) beiderseits angegossene Metallkapseln *m*, welche an der zu erhitzenden Stelle nicht nur einer Ueberhitzung und dadurch leicht möglichen Schmelzung der positiven Legirung vorbeugen sollen, sondern auch, weil das positive Metall selbst ein schlechter Wärmeleiter ist, eine bedeutende Zuführung der vom Heizstifte *c* aufgenommenen Wärme und Vertheilung derselben

---

Bd. CXLIII, p. 113. — Ferner: „Ueber eine neue Form der Noë'schen Thermosäule." Selbe Annalen. 1872, Bd CXLVI, p. 617.

[1]) Zeitschrift für Elektrotechnik 1884, Heft 6. Beschreibung von W. Peukert.

an alle Berührungsstellen der beiden Legirungen bewirken. Bei diesen Elementen sind beide Legirungen sowohl an der zu erhitzenden, als auch an der zu kühlenden Stelle in der früher erwähnten Weise vergossen, wodurch eine Verminderung der Löthstellen erzielt wird.

Beide Metallkapseln tragen 15 *mm* lange und 5 *mm* dicke kupferne Heizstifte, wodurch eine längere Brauchbarkeit der Säule ermöglicht werden soll, indem nach einem etwaigen Schadhaftwerden der einen Seite durch Umkehrung der Elemente die Säule wieder in den früheren guten Zustand gebracht werden soll. Die Fig. 21 zeigt auch, in welcher Weise die einzelnen Elemente auf Blechstreifen befestigt sind, welche bei der Construction einer Säule nicht nur als Träger dieser Elemente dienen, sondern zugleich die Bestimmung haben sollen, die Wärme aus den Elementen abzuleiten und an die Luft abzugeben.

Die kleineren Säulen zu 10, 20 und 25 Elementen haben die Form von „Sternsäulen", bei welchen die einzelnen Elemente in horizontaler Lage in der Ebene eines Kreises so angeordnet sind, dass die Heizstifte gegen den Mittelpunkt gerichtet, in die Radien des Kreises zu liegen kommen. Getragen werden die Elemente von einem steifen isolirenden Ringe, an welchem auch die als Wärmeableiter dienenden Rollen aus dünnem Kupferblech befestigt sind, und mit diesem das Gestell der Säule bilden. Durch diese Anordnung der Elemente ist eine Erhitzung sämmtlicher Heizstifte durch eine einzige Flamme möglich gemacht. Auf die Heizstifte wird ein Glimmerreifen aufgeschoben, welcher die positive Legirung schützen und eine wirksame Erhitzung bezwecken soll. Eine speciell für Gasheizung eingerichtete Säule ist in Fig. 22 dargestellt.

Thermoelement von Clamond. In Frankreich war es Clamond, der sich in unermüdlicher Weise

mit der Entwickelung der Thermosäule beschäftigte, und hatte er hierbei zu Mitarbeitern Mure, Sundré, Chandron und Carpentier. Er stellte unter anderen eine Batterie von 3000 Elementen her, die bei 31 Ohm innerem Widerstand eine EMK von 218 Volt aufwies. Seine neueste Type ist die sogenannte „industrielle", welche von seinen früheren, auf deren Beschreibung wir nicht eingehen können, total abweicht. Die Metalle seines Thermoelementes bestehen einerseits aus einer Legirung von 2 Theile Antimon, 1 Theil Zink, andererseits aus einer Legirung von 10 Theilen Bleiglanz, 1 Theil

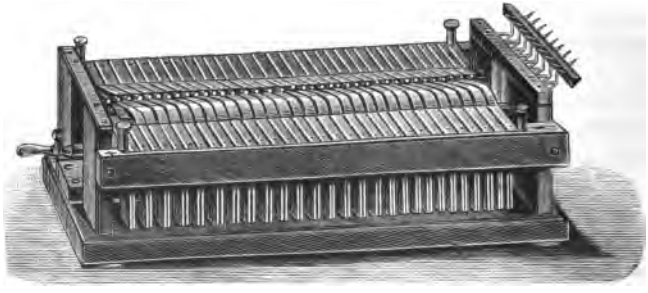


Fig. 22.

Kupfersulfat, 1 Theil Antimonium Diese Metalllegirungen sind nicht direkt aneinander gelöthet, sondern zwischen dieselben sind neutrale Metallrippen aus Eisen oder Kupfer, die sogenannten „Intercontacte" eingeschoben, welche abwechselnd heiss oder kühl sind, so dass sich die das Thermoelement bildenden Metalle bald mit einem kalten, bald wieder mit einem kühlen Intercontacte in Berührung befinden. Clamond hat in diesem Elemente auch eine Kühlung mit Wasser vorgesehen.

Gülcher's Thermobatterie. Dieselbe wird folgendermaassen beschrieben:[1]) „Die thermoelektri-

[1]) D. R. P. Nr. 44116 Cl. 21, patentirt vom 23. Juni 1887 ab.

schen Stäbe, aus welchen die Elemente der Batterie zusammengesetzt sind, sind nicht wie bisher aus massiven, sondern aus *hohlen* Körpern gebildet, und zwar so, dass nur ihre kleinsten Basisflächen zur Erwärmung, alle übrigen Flächen aber zur Abkühlung der Elemente verwendet werden. Die einfachste Form von Hohlkörpern ist der in Fig. 23 dargestellte Hohlcylinder. Bei demselben wird nur die Ringfläche *a* erwärmt, während die übrigen Flächen *b, c, d* zur Ausstrahlung der Wärme, also zur Abkühlung des Elementes dienen. Die Ringflächen *a* und *c* bilden die beiden Pole des Elementes.

„Der innere Raum der Hohlkörper kann zur Anbringung eines massiven Stabes aus ebenfalls

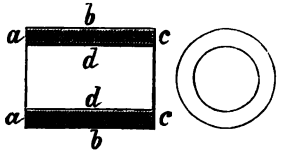


Fig. 23.

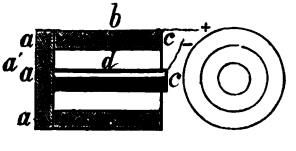


Fig. 24.

thermoelektrischem Material benützt werden, wie in Fig. 24 dargestellt. Die zu erwärmenden Flächen *a a* werden durch ein gemeinschaftliches Metallstück *a'* verbunden, welches sowohl zur Uebertragung der Wärme an die Flächen *a a,* als auch zur leitenden Verbindung derselben dient. An Stelle des massiven Stabes kann man ebenfalls einen Hohlkörper anwenden, wie in Fig. 25 dargestellt. Fig. 26 zeigt die Combination eines hohlen abgestumpften Kegels mit einem hohlen Cylinder. Man kann den inneren Hohlkörper mit Luftlöchern *c c* versehen (Fig. 26), wodurch eine continuirliche Luftcirculation erzeugt wird. Zur Erhöhung der Wirkung werden die inneren Hohlkörper an ihrem offenen Ende mit Schornsteinen oder Luftcanälen *C* (Fig. 27) versehen. In Fig. 28 sind *A A* die äusseren,

B B die inneren Hohlkörper, *C C* isolirte Luftcanäle, welche die erwärmte Luft in den gemeinschaftlichen Heizraum führen, wo dieselbe zur Verbrennung der aus dem Bunsen-Brenner *E* strömenden Heizgase dient.

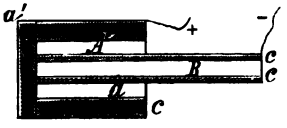


Fig. 25.

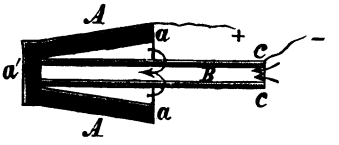


Fig. 26.

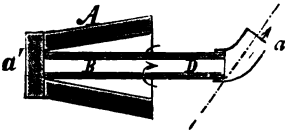


Fig. 27.

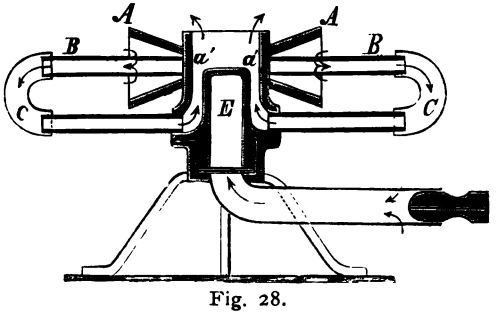


Fig. 28.

„Die bei dieser Anordnung auftretenden Wärmeverluste werden theilweise beseitigt, wenn man die aus Hohlkörpern zusammengesetzten Thermoelemente derart anordnet, dass sie selbst als ihre eigenen Heizapparate dienen können. Dies wird zunächst erreicht, wenn man den inneren Hohlkörper jedes Elementenpaares als Zuleitung des Heizgases benützt, und das zu erwärmende Ende der beiden

Hohlkörper mit einer oder mehreren, mit dem inneren Hohlkörper communicirenden Oeffnungen versieht, durch welche das Gas ausströmen und unmittelbar an dem zu erwärmenden Ende zur Verbrennung gelangen kann. In Fig. 29 ist der innere Hohlraum mit der Gasleitung verbunden; das ausströmende Gas legt sich kreisförmig an die gemeinschaftliche Verbindungsplatte a^1 und verbrennt wie bei einem Bunsen-Brenner. Die Wärme wird fast vollständig von dem zu erwärmenden

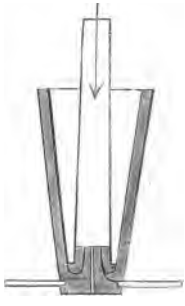


Fig. 29.

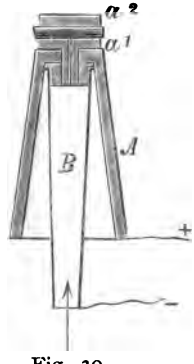


Fig. 30.

Ende des Elementenpaares aufgenommen. Die Platte a^1 wird mit Glimmer, dessen Durchmesser grösser ist als das Ende des abzukühlenden Hohlkörpers *A*, isolirt. In Fig. 30 ist ein Elementenpaar, mit dem zu erwärmenden Ende a^1 nach oben gekehrt, angeordnet. Durch die Platte a^2 wird das entströmende Gas flach gedrückt; ein zweites Elementenpaar ist mit seinem zu erwärmenden Ende a^2 gegen das Ende a^1 des ersten gekehrt (Fig. 31), so dass das Flämmchen zur Erwärmung von zwei Elementenpaaren ausgenützt wird. In Fig. 31 ist auch der Aufbau mehrerer Elemente zu einer Batterie veranschaulicht. *T* ist der gleichzeitig als Ständer dienende Behälter, welcher mit

der Heizgasleitung verbunden wird. Die oberen Elementenpaare werden von Armen *G G* getragen, deren gemeinschaftliche Nabe am Stabe *H* befestigt ist.

„Man kann aus den Hohlkörpern auch einen eigenen Heizapparat combiniren, so dass die Erwärmung der Basisflächen nicht von aussen, son-

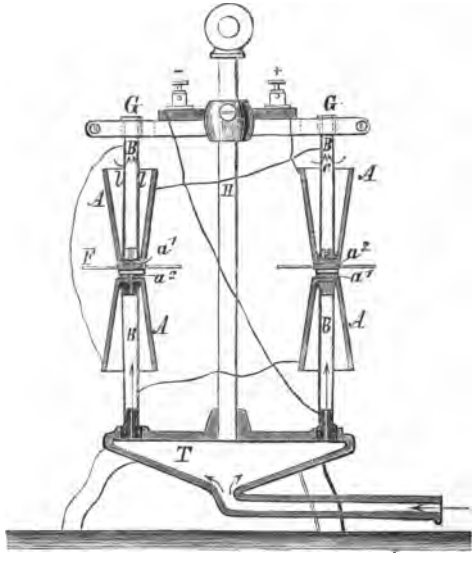


Fig. 31.

dern von innen stattfindet. Fig. 32 und 33 stellen diese Modification dar. Der innere Hohlkörper *B* dient auch für Zuleitung des Heizgases; derselbe ist mit der Heizplatte a^1 nicht direkt, sondern mittelst eines hart angelötheten Metallstückes *C* von sternförmigem Querschnitt in der Weise verbunden, dass zwischen der Heizplatte a^1 und der Endfläche des Hohlkörpers *B* ein Zwischenraum von bestimmter Grösse hergestellt wird. Dadurch

entstehen innerhalb des Randes des Hohlkörpers *B* mehrere kleine Oeffnungen *C* (Fig. 33). Der äussere Hohlkörper *A* ist um die Basisflächen ausgebauscht, um in seinem Inneren der Heizflamme genügend Raum zu gewähren; ausserdem besitzt er zur Abführung der Verbrennungsgase dienende Oeffnungen *C*. Die Stege *t* führen die entweichende Wärme der Basis *a* zu.

Fig. 32.

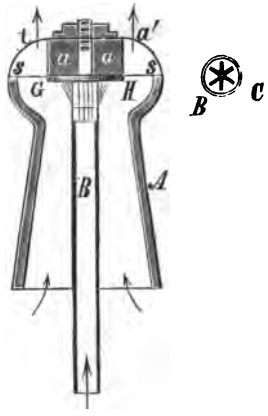


Fig. 33.

Thermobatterie mit Heizringen. E. Raub construirte eine thermoelektrische Batterie,[1]) bei welcher „die Wärmezufuhr zu den zu erhitzenden Contacten sowohl ausschliesslich, als auch möglichst gleichmässig von einem aus Heizringen gebildeten Heizraum durch die Heizringe bewirkt wird, und bei welcher die Wärmeabfuhr von mit Elementen isolirt in Verbindung gebrachten Luftcanälen auf die Weise bewirkt wird, dass die äussere kalte Luft gezwungen wird, die einzelnen Elemente bis an die warmen Contactstellen hin zu bestreichen".

[1]) D. R. P. Nr. 42253, patentirt vom 6. Februar 1887 ab.

Die obere Fläche des positiven Ringes *a* (Fig. 34) steigt an ihrem inneren Rande behufs Herstellung eines ebenen Contactes für den negativen Ring zu einem schmalen Ansatz *c* an. Der Ring *a* wird von dem weiteren Ring *b* umschlossen, welcher mit *a* in elektrisch leitender Verbindung steht, und dazu dient, dem Ring *a* sowohl genügende Haltbarkeit zu geben, als auch

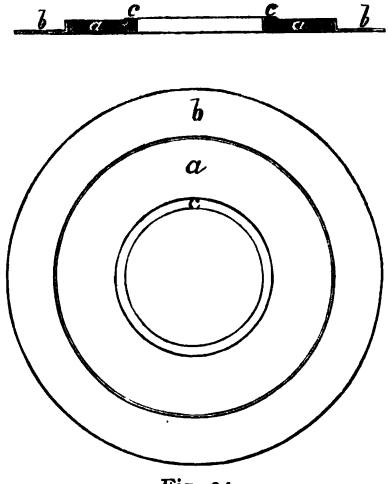


Fig. 34.

ihm den letzten Rest der zum äussersten Umfange gelangten Wärme zu entziehen und an die äussere kalte Luft abzugeben. Der negative Ring *r* (Fig. 35 und 36) ist im Verhältniss zum Ring *a* sehr klein und trägt an seinem Umfang eine beliebige Anzahl nach aussen hin verlaufender Streifen *d* und deckt, auf *a* gelegt, den Ansatz *c* genau.

Zur Herstellung eines vollständigen Elementes legt man den Ring *r* mit seiner ebenen Fläche auf den Ansatz *c* des Ringes *a*. Darauf werden die

Contactflächen beider Ringe durch einen Heizring, Fig. (37 und 38) überdeckt, der aus einem die Wärme gut leitenden Metall hergestellt ist, und mit einem rohrartigen Ansatz in die Oeffnung der Ringe *a* und *r* hineinpasst, nachdem die äussere Fläche des Rohransatzes mit einer die Wärme schlecht leitenden Ueberkleidung *u* versehen ist. Fig. 39 zeigt die Anordnung eines Elementes, wenn

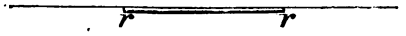


Fig. 35.

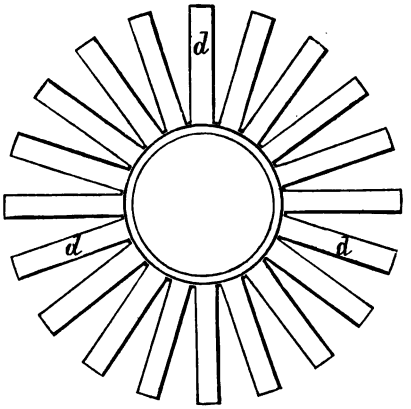


Fig. 36.

das negative Metall die Form der Fig. 35 und 36 hat. In diesem Falle ist dasselbe aus in Blechform gebrachtem Neusilber oder einer ähnlichen Legirung hergestellt. Wird jedoch statt dessen eine spröde Verbindung gewählt, so erhält sie genau dieselbe Form, welche in der Fig. 34 für das positive Metall dargestellt ist. Dann tritt aber der Heizring zwischen beide Metalle. Fig. 39 a zeigt diese letztere Anordnung.

Soll eine Anzahl solcher Thermoelemente zu einer Batterie vereinigt werden, so werden Isolir-

ringe *i* (s. Fig. 39) aus feuerfestem Material auf die oberen Flächen der Heizringe aufgelegt, und die einzelnen Elemente auf einen durch die Oeffnung der Heizringe hindurchgeführten Dorn aufgereiht. Hierauf werden die Elemente zwischen die beiden Platten *p* und p^1 (Fig. 40 und 41) eines Gestelles gebracht und durch entsprechend starke Isolirstücke *e* und e^1 von den Platten getrennt; sodann werden sie durch den gemeinschaftlichen Druck von vier Schrauben, von welchen zwei, *s* und s^1 in Fig. 40 und 41 sichtbar sind (s. Fig. 42) eingespannt und der Dorn entfernt. Zum Schlusse werden die Streifen *d*, beziehungsweise der Befestigungsring d^1

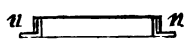


Fig. 37.

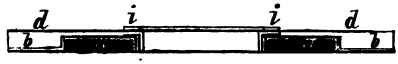


Fig. 39.

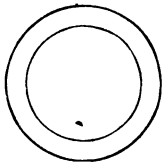


Fig. 38.

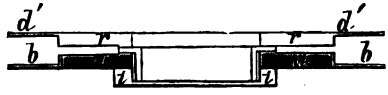


Fig. 39a.

(Fig. 39 a) des negativen Metalles je eines Elementes mit dem Befestigungsring des positiven Metalles des benachbarten Elementes metallisch verbunden und von den Streifen *d* des einen, sowie von dem Befestigungsring des anderen Endelementes je eine leitende Verbindung zu den isolirt in die Platten *p* und p^1 eingesetzten Polklemmen *z* und *k* geführt (Fig. 41).

Der durch die Rohransätze der Heizringe geschaffene Cylinder *H* bildet den Heizraum. Die Heizung wird durch irgend eine Wärmequelle bewirkt; bei kleineren Apparaten genügt ein Bunsen'scher ringförmiger Gasbrenner, dessen Flamme sich an die Wände des Heizraumes anlegt und

seine Luftzufuhr in der Achse des ganzen Apparates hat. Bei grösseren Apparaten verwendet man

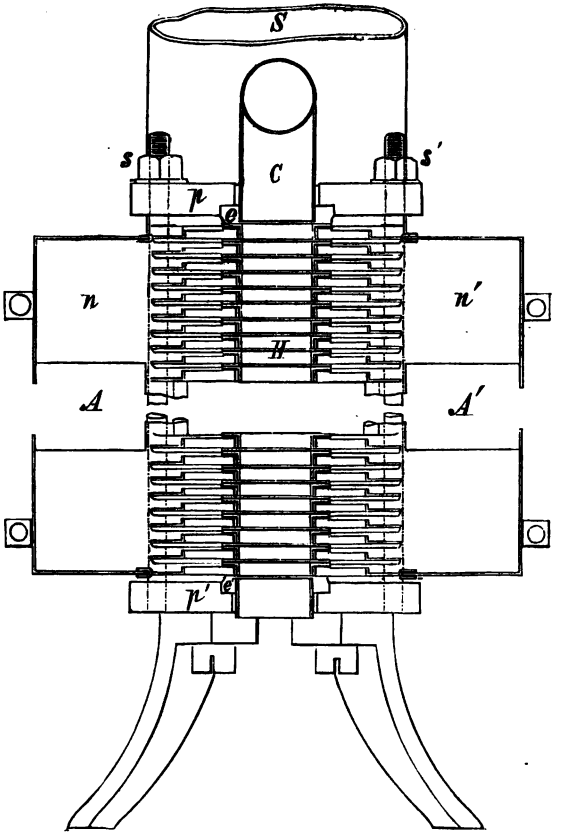


Fig. 40.

Kohlen- oder Coaksfeuer; mehrere Apparate können durch ein Centralfeuer gespeist werden.

Die von den Wänden des Heizraumes aufgenommene Wärme wird mit Ausnahme eines sehr

geringen Theiles, welcher die Wärmeisolation der Heizringe durchdringt und die Contactstellen nicht

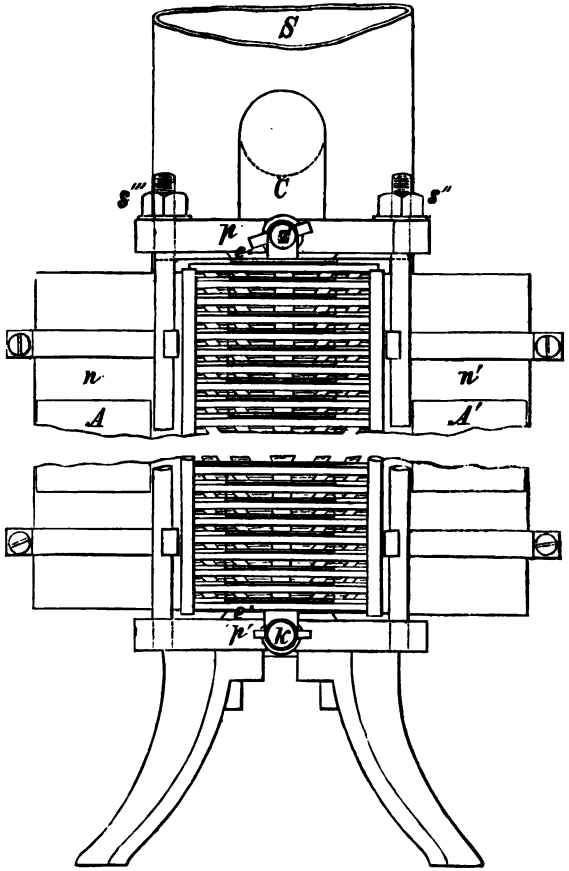


Fig. 41.

passirt, ausschliesslich an die zu erhitzenden Contacte, und zwar, weil die Heizringe im Verhältnisse zu ihrer Dicke geringe Breite haben, nahezu

gleichmässig übermittelt, so dass sowohl der Wärmeverlust, als auch das Auftreten von Localströmen, welche zwischen verschieden warmen Punkten eines Contactes entstehen, auf ein Minimum

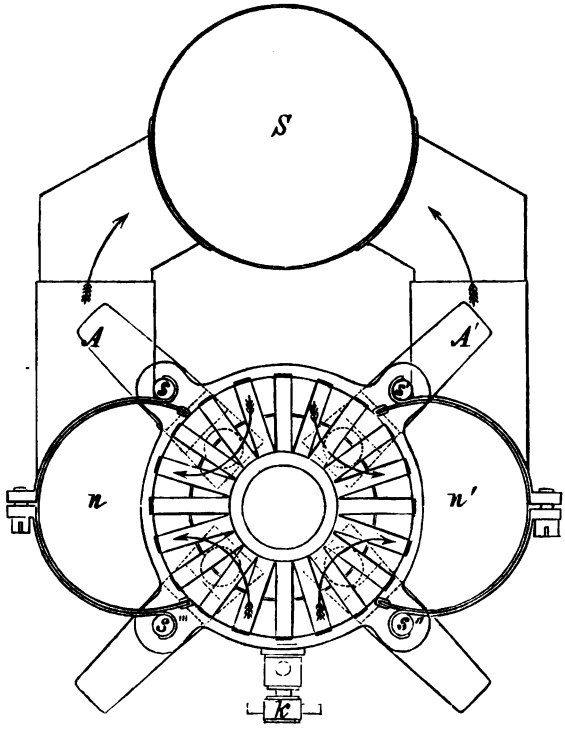


Fig. 42.

reducirt werden. Damit nun aber die zwischen den einzelnen Elementen stehenden Luftschichten das Wiederausstrahlen der an den Contacten vorübergegangenen und von den Elementen aufgenommenen Wärme nicht verhindern, ist es nothwendig, dass diese Luftschichten immer erneuert werden. Zu

diesem Zwecke legen sich an gegenüberliegenden Seiten der Batterie zwei oben und unten geschlossene und mit breiten Längsöffnungen versehene Rohre *n* und n^1 isolirt an (Fig. 42), so dass sie vom oberen bis zum unteren Endelement reichen.

Von den Mitten der Rohre gehen horizontale Canäle *A* und A^1 aus, deren Mündungen in dem Schnitt (Fig. 41) des Apparates im Hintergrunde theilweise sichtbar sind. Diese Canäle führen zu einem als Schornstein dienenden Rohr *S*, in welches auch der oben gekrümmte Abzugscanal *C* des Heizraumes *H* (s. Ansicht Fig. 40) mündet. Die durch *C* in den Schornstein eintretenden Heizgase saugen nun vermittelst der Canäle *A* und A^1 und der Rohre *n* und n^1 die äussere kalte Luft an, welche zwischen den einzelnen Elementen hindurch letztere bis an die warmen Contactstellen hin bestreichend, in den Schornstein *S* eintritt. Der Grundriss (Fig. 42) lässt den Gang der kalten Luftströme erkennen.

Thermobatterie von Cox. Wir gelangen nun zur Beschreibung einer Thermobatterie, welche in Amerika ziemliches Aufsehen erregte, und jedenfalls als ein ernster Versuch zur Einführung des Thermoelementes in die Praxis anzusehen ist. Obwohl die einzelnen Details der Batterie nicht neu sind, und von anderen Erfindern vielleicht früher als von Cox versucht wurden, so ist doch die resolute Art und Weise, mit welcher Cox sich an die Herstellung eines einfachen, praktischen Apparates machte, der Erwähnung werth.

Die Thermobatterie von H. B. Cox besteht aus einer Aufschichtung von ringförmig angeordneten Elementen. Jedes Element wird gebildet durch einen keilförmigen Block aus einer Legirung von Antimon und Zink, an welchen ein Kupferstreifen auf elektrischem Wege so angeschmolzen wurde, dass er mit dem Antimon-Zink eine Legirung

bildet.[1]) Wenn die Säule, welche je nach der EMK, die sie geben soll, aus mehreren Schichten besteht, aufgebaut ist, wird sie innen mit einer Schicht feuerfesten Materials bekleidet, das sich später durch Einwirkung der Hitze verglasen soll.[2]) Sobald dies geschehen ist, wird die Säule auch von aussen bekleidet, und zur Verglasung wieder ins Feuer gebracht. Die fertige Säule wird mit einem Kupfermantel umgeben, der von kaltem Wasser bespült wird. In den nachstehenden Figuren stellt Fig. 43 die Construction eines Elementes dar, Fig. 44 eine Säule, deren Inneres bekleidet und verglast ist, Fig. 45 eine von innen und aussen verkleidete Säule und Fig. 46 eine fertige Säule, von welcher der äussere Mantel weggenommen ist. Fig. 47 ist eine complete Säule mit Gasbrenner und Ständer. Fig 48 zeigt eine Säule, die $5^1/_2$ Ampère bei 5 Volt giebt und ungefähr $1^1/_2$ Kubikfuss Gas pro Stunde verbraucht. Fig. 49 stellt eine Säule dar, die 5 Ampère bei 55 Volt zu leisten vermag, und mit Kohle geheizt wird. (Auf der Abbildung ist der äussere Mantel nicht ersichtlich.) Im „Electrical Engineer",[3]) dem wir die obangeführten Figuren entnehmen, befindet sich auch die Photographie eines grossen Apparates, der 110 Volt EMK entwickeln soll; die Stromstärke ist nicht angegeben.

Einer Patentschrift[4]) entnehmen wir (s. Fig. 50 und 51) folgende Constructionsdetails: *a* sind die Elementschichten, *b b*^{1} die zur Ableitung des Stromes dienenden Klemmen, *c* ist isolirendes Material zwischen den einzelnen Schichten, *d* ist die

---

[1]) Engl. Patent Nr. 19461 A. D. 1895, 16. November 1895.
[2]) Engl. Patent Nr. 7617 A. D. 1894, 19. Mai 1894.
[3]) The Electrical Engineer, 1895, vol. XIX, p. 383.
[4]) Das erste engl. Patent Cox's datirt vom 11. October 1890 und trägt die Nummer 12979 A. D. 1890. Doch ist die daselbst beschriebene Construction von der heutigen so abweichend, dass wir uns mit derselben nicht zu beschäftigen brauchen.

feuerfeste Verkleidung der Innen- und Aussenwände, *e* ist die Metallverkleidung der äusseren Wand,

Fig. 44.

Fig. 45.

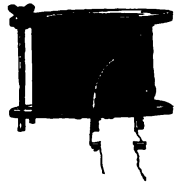


Fig. 46.

Fig. 47.

Fig. 43.

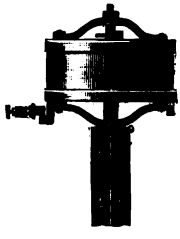


Fig. 48.

Fig. 49.

ff^1 sind die Flanschenenden des Gehäuses, *h* ist der Feuerrost, *i* ist der Schornstein für die abziehenden Gase, *l* ist ein sogenannter Deflector

zur Vertheilung der Wärme, $m\,m^1$ sind Wasserzu- und -Abfluss.

Cox hat die Absicht, Thermobatterien von grossen Dimensionen zu bauen, die zum Betriebe von kleineren elektrischen Anlagen dienen sollen.

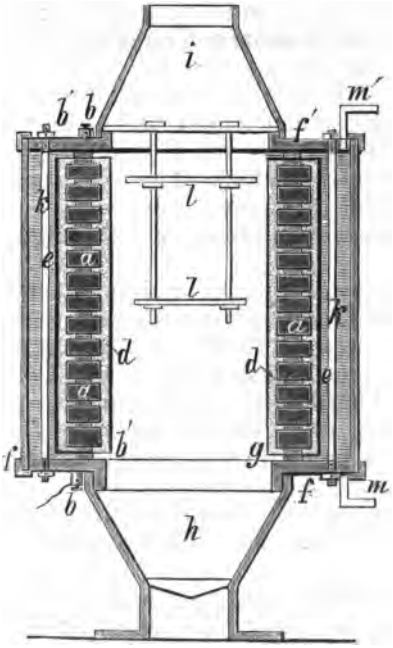


Fig. 50.

Fig. 51.

Erinnern wir uns bei dieser Gelegenheit einer Thermobatterie von Rust, die aus einem mit Coaks heizbaren Ofen bestand, in dessen Mantel 6000 Thermoelemente eingebaut waren. Der Apparat, „Magnopile" genannt, besass einen inneren Widerstand von 11·5 Ohm und entwickelte eine EMK von 96 Volt.[1])

[1]) Electrical World, 1889, vol. XIV, p. 90.

Einige Jahre früher als Rust hat Baron vorgeschlagen, die Thermoelemente in den Rauchzügen und Mauern von Kesselanlagen derart anzubringen, dass das eine Metall den abziehenden Gasen direct ausgesetzt sei, während sich das andere Metall in freier Luft befände. Die Elemente würden wie gewöhnliche Ziegel in die Wände eingemauert.[1])

Thermobatterie mit drehbaren Theilen. G. Meyer beschreibt ein „Verfahren zur Erzeugung von thermoelektrischen Strömen",[2]) dessen Eigenthümlichkeit in einer intermittirenden Beheizung und Abkühlung der Löthstellen besteht. Dies sucht der Erfinder dadurch zu erreichen, dass er wechselweise den einen Pol erwärmt, den anderen abkühlt. Zu diesem Zwecke bedient er sich folgender Anordnungen:

1. Die Löthstellen werden vor den feststehenden Heiz- und Abkühlungsvorrichtungen gedreht.

2. Die Heiz- und Abkühlungsvorrichtungen bewegen sich vor den Löthstellen.

3. Heiz- und Abkühlungsvorrichtungen, sowie die Elemente stehen still. Die intermittirende Beheizung wird durch bewegliche Schirme, die sich zwischen Löthstellen und Heiz-, respective Abkühlungsvorrichtungen befinden, bewirkt, indem die Schirme abwechselnd eine Lücke oder volle Stelle bieten.

4. Heiz- und Abkühlungsvorrichtungen sind fix. Erstere sind in ihrer Wirksamkeit durch Steuerungen beeinflusst, so dass die Wärmequellen zeitweise von den Kühlvorrichtungen ausser Einfluss gesetzt werden — oder umgekehrt — in

---

[1]) Franz. Patent Nr. 153094. „Utilisation de la chaleur perdue des fourneaux et foyers industriels et autres pour la production de l'électricité au moyen des piles thermoélectriques, par A. F. H. Baron. Paris, 13 Janvier 1883."

[2]) Elektrochemische Zeitschrift VI, 1895. — Zeitschrift für Elektrotechnik, XIII. Jahrg., Heft XXII, p. 622.

ihrer Wirksamkeit variabel, diese Kühlvorrichtungen ausser Einfluss setzen.

Das Verfahren soll ebensogut die Erzeugung von Gleichstrom als auch Wechsel- und Mehrphasenstrom gestatten, und soll hierbei nur zu beachten sein, dass man die Löthstellen und Wärmequellen in derselben Weise schaltet, wie dies bei dynamoelektrischen Stromerzeugern gebräuchlich ist.

Der Erfinder suchte durch Einführung der intermittirenden Beheizung, respective der Drehung folgende Nachtheile der gebräuchlichen Thermosäulen zu vermeiden:

„Indem die einen Löthstellen constant beheizt, die anderen hingegen constant abgekühlt werden, kann der Temperaturunterschied zwischen den Polen niemals zur Geltung kommen.

„Es werden nicht bloss die Löthstellen allein (an denen allein die Transformation erfolgt) der Erwärmung, respective der Abkühlung ausgesetzt, sondern das ganze Element nimmt an diesen Wirkungen theil. Da nun fortwährend durch die das Element bildenden Metalle ein Wärmestrom von dem beheizten Pol zum abgekühlten fliesst, wird die Wärme, die wir in Elektricität erhalten wollen, zum grössten Theile dazu aufgewendet, die abgekühlten Löthstellen auf eine höhere Temperatur zu bringen. Die Wärme geht uns auf diese Weise zum grössten Theile verloren, da die Wirkung des Thermoelementes von der ungleichen Temperatur seiner Löthstellen abhängt."

„Allerdings" — führt Meyer weiter aus — „kann der Einwurf geschehen, dass mit der intermittirenden Beheizung niemals ein so günstiger Heizeffect erzielt werden kann wie mit einer constanten. Das Gleiche bei der Abkühlung. Dieser Einwurf ist hier in seiner Bedeutung beschränkt. Wählen wir Metalle, die gute Leiter sind und geringe specifische Wärme besitzen, ferner gestalten

wir die Löthstellen so, dass sie leicht Wärme aufnehmen, aber auch rasch wieder ausstrahlen können, so werden diese leicht den Temperaturvariationen mit kleinen Wärmeverlusten folgen können. Dabei concentrirt sich der ganze Vorgang auf die Löthstellen, was den Nutzeffect sehr günstig gestaltet. Auch kann man ohne Gefahr für die Löthstellen zur Heizung hohe Temperaturen anwenden, da diese ja nie constant auf eine Stelle wirken. Die Drehung oder die Steuerung erfordert nur geringe Kraft." — Schliesslich behauptet Meyer mit auf dieser Basis construirten Apparaten einen absoluten Nutzeffect von 62% erzielt zu haben.

Messungen an Thermobatterien. Es würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen, wollten wir eine vollständige Aufzählung der bis jetzt bekannt gewordenen Constructionen von Thermoelementen versuchen. Viele der zur Patentirung angemeldeten Combinationen sind niemals praktisch ausgeführt worden; viele wieder sind über das Stadium von Versuchsapparaten nicht hinausgelangt. In Europa giebt es kaum drei Typen von Thermobatterien, die industriell erzeugt und in grösseren Mengen zum Absatze gelangen. Eine dieser Typen, die in letzterer Zeit ziemlich häufig genannt wird, ist die Gülcher'sche Thermobatterie. Dieselbe ist zu wiederholtenmalen Gegenstand eingehender Prüfungen gewesen, von welchen wir die von Uppenborn[1]) im Jahre 1890, sowie die von Brüggemann[2]) im Jahre 1894 angestellten hervorheben wollen und die uns zur Beurtheilung des praktischen Werthes einer Thermobatterie die eingehendsten Aufschlüsse gewähren.

Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft vom Gasverbrauch (Versuche von Uppenborn): Die EMK der Säule hängt von dem Gasconsum ab. Nach

[1]) Elektrotechnische Zeitschrift 1890, Heft 32, p. 434.
[2]) Elektrotechnische Zeitschrift 1894, Heft 48, p. 649.

Anzünden der Flammen erreicht die EMK der Säule nach etwa zehn Minuten ihr Maximum. In Fig. 52 ist die EMK als Function der Zeit dargestellt. Man sieht, dass die EMK sehr schnell ansteigt, dergestalt, dass die Säule nach zehn Minuten betriebsbereit ist. Die Abhängigkeit der EMK vom Gasverbrauch ist aus nachstehender Zahlenzusammenstellung zu ersehen:

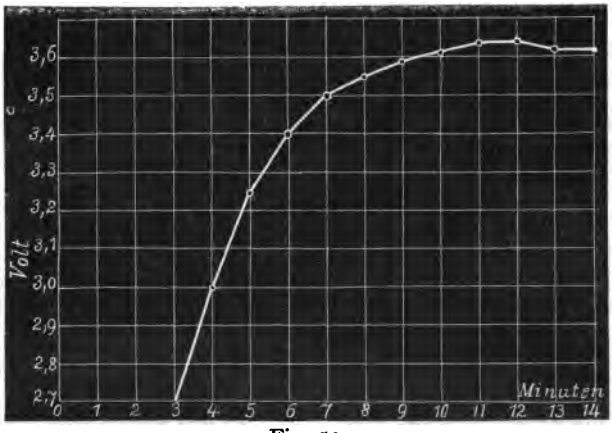


Fig. 52.

Gasverbrauch	215 Liter	EMK	3·64 Volt
„	250 „		3·90 „
„	258 „		3·97 „

250 Liter pro Stunde ist der im Maximum zugelassene Gasconsum. Wird derselbe überschritten, so ist die Säule der Beschädigung ausgesetzt.

Durch einen besonderen Versuch sollte die Wirkung der Polarisation festgestellt werden. Die Säule wurde kurz geschlossen. Nach Aufhebung des Kurzschlusses zeigte sich die EMK um einige Hundertstel Volt vermindert, stieg aber so schnell wieder an, dass sie ihren normalen Werth wieder erreicht hatte, bevor das Torsionsgalvanometer wieder zur Ruhe gekommen war.

Versuche von Brüggemann. Bestimmungen der Zunahme der EMK nach dem Anzünden der Flammen ergaben als Mittel aus den Resultaten von drei Versuchen die Werthe, welche in der oberen Curve der Fig. 53 graphisch dargestellt sind. Die Abscissen bedeuten hierbei die Zeit in Minuten, welche nach dem Anzünden verflossen ist, und die Ordinaten die zu dem betreffenden Zeitpunkte vorhandene EMK.

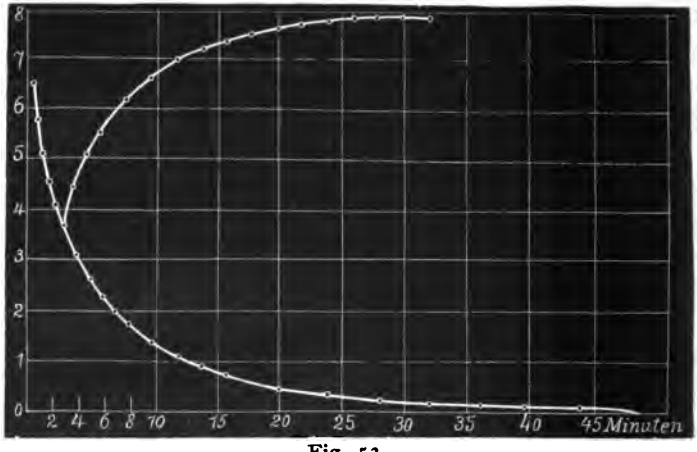


Fig. 53.

In ähnlicher Weise ist in der unteren Curve (Fig. 53) die Abnahme der EMK nach dem Auslöschen der Flammen dargestellt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bis zur Erreichung der höchsten Spannung bei einem Gasdruck von 30 *mm* die Säule ungefähr 24 Minuten brennen muss; 90% des höchsten Werthes sind schon nach elf Minuten vorhanden.

Durch eine Reihe von Versuchen sollte auch die Gegenwirkung des Stromes auf die EMK ermittelt werden. Erstere besteht bekanntlich durch die erwärmende, beziehungsweise abkühlende

Wirkung, welche der Strom an den kalten, beziehungsweise heissen Löthstellen ausübt. Zu diesem Zwecke wurde die EMK zunächst bei offenem Stromkreis bestimmt, sodann ein zweitesmal, nachdem bei geschlossenem Stromkreise der Gasdruck während 15 Minuten constant erhalten wurde. Es wurde angenommen, dass innerhalb dieser Zeit der Strom vollständig zur Wirkung gekommen war. Auf diese Weise ergaben sich die nachstehenden Resultate:

Bei	1	2	3	4	Ampère
betrug die Gegenwirkung bezw.	0·057	0·107	0·153	0·227	Volt

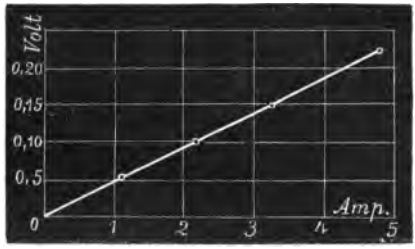


Fig. 54.

Aus diesen Werthen, welche das Mittel aus den Ergebnissen von je sieben Einzelbeobachtungen sind, und aus der graphischen Darstellung in Fig. 54 geht hervor, dass die Gegenwirkung auf die EMK der Stromstärke sehr annähernd proportional ist. Dieselbe ist aber so gering, dass im Voranstehenden bei der Berechnung des Maximums der äusseren Arbeit die elektromotorische Kraft E der Säule für jede Stromstärke als constant betrachtet werden konnte.

Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft vom Gasdruck. Versuche von Brüggemann: Es wurde die Abhängigkeit der EMK vom Gasdruck zu ermitteln gesucht. Da es bei den Säulen einige Zeit dauert, bis Aenderungen im Druck und die denselben entsprechenden Aenderungen in der Tem-

peratur völlig zur Wirkung gelangen, so mussten zur sicheren Bestimmung der elektromotorischen Kräfte die verschiedenen Drucke während 15 Minuten constant gehalten werden. Da dies jedoch selbst bei Anwendung der nöthigen Hilfsmittel nicht in dem Maasse möglich ist, wie es diese Messungen verlangen, so wurden drei Versuche angestellt, aus deren Resultaten das Mittel genommen wurde. Die hierbei erhaltenen Werthe sind in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt und in Fig. 55 und 56 graphisch dargestellt.

Erster Versuch		Zweiter Versuch		Dritter Versuch	
p	e	p	e	p	e
7·4	3·61	7·9	3·56	6·6	3·36
8·5	4·09	10·2	4·67	9·3	4·44
12·8	5·15	15·3	5·79	11·8	4·97
19·4	6·21	20·6	6·56	17·0	6·01
24·8	7·20	24·2	7·12	22·1	6·95
27·5	7·61	27·9	7·62	27·3	7·68
31·3	8·13	31·9	8·21	29·4	7·92
35·2	8·51	34·0	8·52	34·4	8·61

p ist der Gasdruck in Millimeter-Wassersäule und e die EMK in Volt.

Die Curven, welche den drei Versuchsreihen entsprechen, zeigt Fig. 55. Die Abscissen stellen die Drucke in Millimeter-Wassersäule dar, direkt vor der Einströmungsöffnung der Säulen gemessen, die Ordinaten die elektromotorischen Kräfte in Volt. Fig. 56 zeigt die Resultirende aus den drei Curven der Fig. 55 als gestrichelte Linie, deren einzelne Punkte durch + kenntlich gemacht sind; sie fällt für Drucke über 11 *mm* fast genau mit einer Parabel zusammen, deren Gleichung durch

$$e_b = \sqrt{2{\cdot}098\ p}$$

ausgedrückt und in Fig. 56 als voll ausgezogene Linie dargestellt ist, deren einzelne Bestimmungspunkte von kleinen Dreiecken umgeben sind.

In nachfolgender Tabelle sind die aus den drei Curven der Fig. 55 resultirenden Werthe der elektromotorischen Kräfte bei den verschiedenen Drucken p unter e_m eingetragen; unter e_b stehen die aus der voranstehenden Gleichung berechneten Werthe.

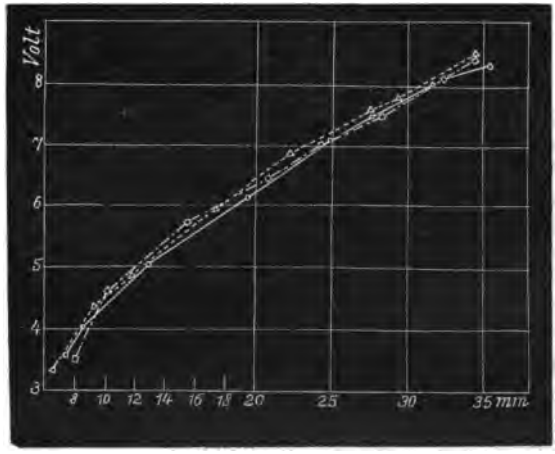


Fig. 55.

p	e_m	e_b	p	e_m	e_b
7	3·23	3·83	20	6·46	6·48
8	3·86	4·10	22	6·80	6·79
9	4·25	4·35	24	7·12	7·10
10	4·57	4·58	26	7·41	7·39
12	4·99	5·02	28	7·70	7·66
14	5·40	5·42	30	7·96	7·93
16	5·79	5·79	32	8·21	8·19
18	6·12	6·14	34	8·46	8·44

Da die ausströmende Gasmenge der Wurzel aus dem Druck proportional ist, so folgt, da nach dem Voranstehenden dieselbe Beziehung zwischen EMK und Gasdruck besteht, dass die *EMK dem*

Gasverbrauch direkt proportional ist, und zwar gilt dies im vorliegenden Falle für die Drucke von 11 *mm* aufwärts bis zu 34 *mm*, den höchsten bei diesen Versuchen erreichten.

„Dieser Umstand" — meint Brüggemann — „kann in manchen Fällen für eine möglichst nutz-

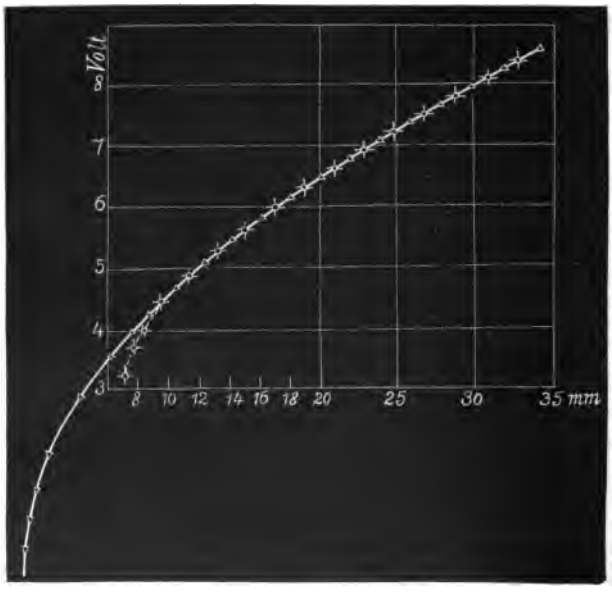


Fig. 56.

bare Verwendung der Thermobatterien von Werth sein. Wenn es sich nämlich darum handelt, eine geringere Energiemenge zu erzeugen, als die Säule bei normalem Gasdruck liefert, so braucht man nur, statt Widerstände in den Stromkreis einzuschalten, in denen Arbeit nutzlos verloren geht, durch Verminderung der Gaszufuhr die EMK zu erniedrigen. Eine Regulirung in der Weise ist bis zu einem Gasdruck von 10 *mm* noch gut ausführ-

bar, ohne dass im geringsten die Gefahr auftritt, dass die Flammen erlöschen".[1])

Widerstand. Versuche von Uppenborn: Die Bestimmung des Widerstandes mittelst des Siemensschen Universalgalvanometers gab in Folge der Polarisation der Thermosäule nur unsichere Resultate, indessen dürfte der abgelesene Widerstand 0·39 Ohm wenigstens annähernd stimmen. Der Widerstand der Säule im warmen Zustande liess sich mit genügender Genauigkeit aus der EMK und der Spannung bei Einschaltung eines bekannten Widerstandes ermitteln.

Durch frühere Versuche an einer anderen Thermosäule hatte Uppenborn festgestellt, dass man sehr gut übereinstimmende Werthe für den inneren Widerstand erhält, wenn man auch sehr verschiedene äussere Widerstände einschaltet. Es beweist dies, dass die Polarisation der Thermosäulen im geheizten Zustande gering ist. Wie Prof. v. Waltenhofen nachgewiesen hat, treten in kalten Thermosäulen Polarisationen auf, ähnlich wie bei einem Voltameter.[2]) Nachstehend sind die

---

[1]) Ein Gasdruckregulator für Thermosäulen, welcher den Zweck hat, die durch Druckschwankungen in der Spannung einer Thermobatterie hervorgerufenen Variationen zu beseitigen, wurde von H. Danneel construirt. Eine ausführliche Beschreibung desselben findet sich in der Zeitschrift für Elektrochemie, III. Jahrg., 1896, p. 81.

[2]) Anlässlich des Uppenborn'schen Hinweises auf die Arbeiten Waltenhofen's sei auch in Erinnerung gebracht, dass der letztgenannte Gelehrte es war, der auf die Verwendbarkeit der Thermobatterien als Accumulatoren hinwies.

Waltenhofen hatte nämlich beobachtet, dass, wenn man durch eine beliebige Thermosäule, etwa einige Minuten lang, den stationären Strom einer anderen Stromquelle gehen lässt, man dieselbe dadurch befähigt, nach Abschaltung von dieser Stromquelle ihrerseits einen Strom abzugeben. Waltenhofen nennt denselben den Entladungsstrom, oder insofern bei seiner Entstehung der von Peltier beobachtete thermo-dynamische Vorgang im Spiele ist, den Peltier'schen Strom, während er den zur Hervorrufung desselben angewendeten Strom der anderen Stromquelle als Ladungsstrom bezeichnet. (Siehe Waltenhofen: „Ueber ein lehrreiches Experiment, welches sich mit den unsymmetrischen Thermosäulen

Beobachtungen über den Widerstand zusammengestellt.

Gasverbrauch	EMK	Δ[1])	Innerer Widerstand
215 *l*	3·62	2·15	0·48
	3·62	2·17	0·47
	3·60	2·12	0·49
			Mittel 0·48
250 *l*	3·90	2·35	0·461
258 *l*	3·95	2·38	0·46

„Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass der Widerstand der warmen Säule mit zunehmendem Gasverbrauch oder zunehmender Temperatur nicht unwesentlich abnimmt. Andererseits ist der Widerstand der kalten Säule kleiner. Wahrscheinlich nimmt der Widerstand daher mit zunehmender Erwärmung anfänglich stark zu, erreicht ein Maximum und nimmt wieder ab, sowie sich die Legirung dem Punkte nähert, wo sie anfängt, weich zu werden."

Versuche von Brüggemann, angestellt an vier Säulen, die verschieden lange Zeiten in Gebrauche waren. Dieselben ergaben nachstehende Resultate:

Fabriksnummer	Kalt	Warm
263	0·626 Ohm	0·775 Ohm
228	0·637 „	0·786 „
306	0·745 „	0·912 „
333	0·642 „	0·808 „

Bei den Säulen Nr. 263 und Nr. 228, welche nur während ungefähr 200 Brennstunden benützt waren, hatte der Widerstand den geringsten Werth, nämlich 0·774 und 0·786 Ohm. Die Säule Nr. 333, welche länger im Gebrauche war, aber jedenfalls nicht über 500 Brennstunden, hatte den höheren Widerstand von 0·808 Ohm. Bei der Säule Nr. 306, welche ungefähr zwei Jahre fast ununterbrochen

ausführen lässt." Wiedemann's Annalen, 1884, Bd. XXI, p. 360. Ferner von demselben Verfasser: „Die Thermosäule als Accumulator." Elektrotechnische Zeitschrift 1840, p. 555.)

[1]) Bei Einschaltung eines Nutzwiderstandes von 0·7 Ohm.

zum Laden von Accumulatoren diente, betrug derselbe 0·912 Ohm. Eine Messung der Widerstände der Säulen Nr. 263 und Nr. 228 im Betriebe gleich nach Empfang derselben aus der Fabrik, ergab den Werth 0·59 für jede einzelne.

„Da alle vier Säulen jederzeit genau nach den Vorschriften behandelt wurden und in tadellosem Zustande waren, so ist aus obigen Resultaten zu schliessen, dass mit dem Gebrauche der Säulen ihr Widerstand zunimmt, und zwar anfangs ziemlich schnell, nachher langsamer, und dass er sich allmählich einem bestimmten constanten Werthe nähert, den wohl der oben angegebene von 0·912 Ohm, welcher bei der Säule Nr. 306 nach zweijährigem Gebrauche ermittelt wurde, ungefähr darstellen wird."

Nutzleistung. Versuche von Uppenborn: Die maximale Nutzleistung einer Thermosäule findet statt, wenn der Nutzwiderstand gleich dem inneren Widerstande ist. Ist daher der innere Widerstand w und die elektromotorische Kraft E bekannt, so ist auch die maximale Nutzleistung bekannt. Letztere ist nämlich gleich $\frac{E^2}{4w}$. Die Nutzleistung der gemessenen Thermosäule ergiebt sich aus den angeführten Beobachtungen wie folgt:

Gasverbrauch	Nutzleistung	Liter Gas pro 1 Volt-Ampère
215 *l*	6·83 Volt-Ampère	31·5
250 *l*	8·22 „ „	30·4
258 *l*	8·50 „ „	30·4

Versuche von Brüggemann. Zur Messung der verschiedenen Arbeitsgrössen wurden zwei Säulen mit den Fabriksnummern 263 und 228 benützt, und zwar hintereinander geschaltet. Bestimmt wurden: die Gesammtarbeit, die nach aussen abgegebene Nutzarbeit und die verlorene innere Arbeit. Aus den verschiedenen Werthen, die hierbei ermittelt wurden, konnte auch der innere Widerstand der Säulen w_s im Betriebe bestimmt werden, und zwar nach folgender Rechnungsweise:

$$E = E_o + i_o\, w_a,$$
$$J = J_a + i_g,$$
$$J w_a = E - E_g = E_o + i_o w_a - E_g,$$
$$w_a = \frac{E_o - E_g}{J - i_o} = \frac{E_o - E_g}{J_a + i_g - i_o}.$$

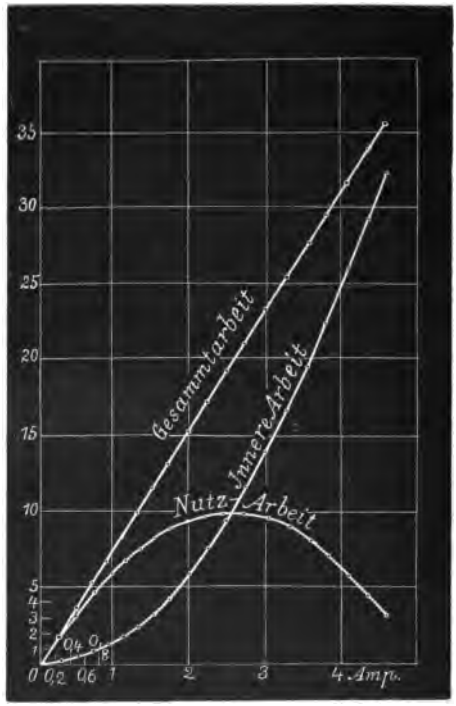


Fig. 57.

Es bedeuten:

E gesammte EMK der Säule;

E_o Klemmenspannung bei offenem Stromkreise;

i_o Strom, den das Torsionsgalvanometer anzeigte, das zur Messung von E_o diente;

E_g Klemmenspannung bei geschlossenem Hauptstromkreise;

i_g Strom, den das Torsionsgalvanometer anzeigte, bei der Messung von E_g;

J_a Stromstärke im geschlossenen Hauptstromkreise;

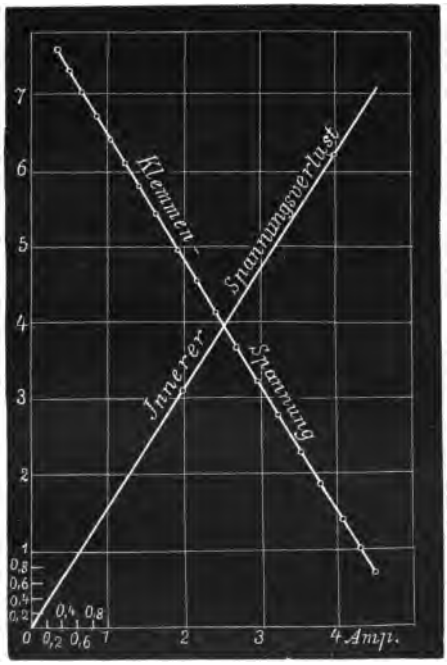


Fig. 58.

J gesammter von der Thermosäule gelieferter Strom $= J_a + i_g$.

Die bei den Messungen gefundenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle enthalten — wo A die Gesammtarbeit, A_a die nach aussen abgegebene Nutzarbeit, A_i die verlorene innere Arbeit bedeuten, und durch die Curven (Fig. 57 und 58)

Nummer	J_a in Ampère	E_g in Volt	E_0 in Volt	E in Volt	J in Ampère	A in Watt	A_a in Watt	A_i in Watt	w_a in Ohm
1	0·20	7·54	7·86	7·99	0·27	2·19	2·07	0·12	1·63
2	0·40	7·25	7·85	7·98	0·47	3·76	3·42	0·34	1·53
3	0·60	6·95	7·84	7·97	0·67	5·31	4·60	0·68	1·51
4	0·79	6·64	7·83	7·96	0·86	6·84	5·70	1·13	1·52
5	0·99	6·32	7·82	7·95	1·05	8·38	6·66	1·71	1·54
6	1·18	6·01	7·81	7·94	1·24	9·82	7·43	2·38	1·55
7	1·37	5·73	7·81	7·93	1·43	11·30	8·17	3·13	1·57
8	1·58	5·35	7·79	7·92	1·63	12·90	8·71	4·18	1·57
9	1·87	4·89	7·77	7·90	1·92	15·17	9·39	5·78	1·56
10	2·11	4·48	7·76	7·89	2·16	17·03	9·67	7·36	1·58
11	2·38	4·07	7·75	7·87	2·42	19·05	9·85	9·20	1·57
12	2·64	3·64	7·73	7·86	2·68	21·06	9·76	11·31	1·58
13	2·93	3·21	7·72	7·85	2·96	23·21	9·50	13·72	1·56
14	3·20	2·76	7·70	7·83	3·23	25·27	8·91	16·37	1·57
15	3·50	2·27	7·69	7·82	3·53	27·56	8·00	19·55	1·57
16	3·72	1·88	7·68	7·80	3·74	29·16	7·03	22 14	1·58
17	4·01	1·41	7·67	7·79	4·04	31·49	5·70	25·79	1·57
18	4·29	1·02	7·65	7·77	4·30	33·41	4·38	29·02	1·57
19	4·50	0·71	7·64	7·78	4·51	34·97	3·20	31·78	1·56

graphisch dargestellt. Bei diesen Messungen wurde der Gasdruck vor den Einströmungsöffnungen der Säulen beständig auf 30 *mm* Wasser gehalten.

Das Maximum der äusseren Arbeit ist dann vorhanden, wenn, wie aus Fig. 57 zu ersehen, dieselbe gleich der inneren Arbeit ist, oder, was dasselbe bedeutet, wenn der innere Widerstand gleich dem äusseren ist, wie dies auch aus der nachstehenden Rechnung folgt. Nach der oben angegebenen Bezeichnungsweise ist

$$A_a = J^2 w_a = \frac{E^2 w_a}{(w_i + w_a)^2}.$$

Betrachtet man E als constant, was zulässig ist, da die Gegenwirkung des Stromes auf die EMK der Säule sehr gering ist, so erhält man aus

$$\frac{\delta A_a}{\delta w_a} = 0,$$
$$w_i = w_a,$$

die Bedingung für das Maximum von A_a.

Im vorliegenden Falle entspricht der Schnittpunkt der Curven für innere und äussere Arbeit, also das Maximum der letzteren, dem Abscissenwerth 2·51 Ampère und einem Ordinatenwerthe von 9·9 Watt. Die zugehörige Spannung lässt sich aus Fig. 54 entnehmen. Die beiden Linien stellen die Abhängigkeit der Klemmenspannung und des inneren Spannungsverlustes von der Stromstärke dar. Der Schmelzpunkt der beiden, welcher ebenfalls dem Maximum der äusseren Arbeit entspricht, hat einen Ordinatenwerth von 3·92 Volt.

Messungen an Noë's Thermobatterie. Dieselben wurden von Peukert angestellt und sind in folgender Tabelle zusammengezogen:

	Schliessungs-widerstand in Ohm	Elektromotorische Kraft in Volt		Widerstand in Ohm	
		der Säule	pro Element	der Säule	pro Element
Eine 20elementige Sternsäule	0·998 0·527	2·083	0 104	0·690	0·034
„ 25 „ „	0·998 0·527	2·166	0·086	0·8737	0·034
Vier 20 „ Sternsäulen, Combination I .	1·469 0·998	7·576	0·094	2·413	0·030
„ 20 „ „ „ II .	1·469 0·998	3·799	0·094	0·542	0·027
„ 20 „ „ „ IV .	1·469 0 998	1·961	0·098	0·158	0·031
Eine 48 „ Säule	1·469 0·527	4·356	0·090	0·862	0·018
„ 50 „ „ [1]	0 998 0·527	4·321	0·086	0 778	0·015

[1] Gasverbrauch dieser Säule: 0·54 m^3 pro Stunde.

Anmerkung: Bei allen ausgeführten Versuchen ging die Heizung der Säulen bis zu einer mässigen Rothglut der Heizstifte.

Der Wirkungsgrad der Thermobatterien. Ueber den Wirkungsgrad der Thermobatterien liegen sehr getheilte Ansichten vor. Auch hier finden sich die Extreme vertreten: während die Einen dem Thermoelemente jede industrielle Verwendbarkeit absprechen, gehen Andere wieder in der Berechnung des möglichen Wirkungsgrades entschieden zu weit. Während die Einen den Peltier-Effecten eine ausserordentlich hindernde Rolle zutheilen wollen, erklären Andere, dieselben seien von untergeordneter Bedeutung für den Wirkungsgrad. Man meint ferner, es wäre nicht möglich, die Verluste, welche in den Thermoelementen in Folge von Wärmeausstrahlung oder -Ableitung nothwendigerweise eintreten müssten, zu verringern, ohne dass hierunter nicht auch das elektrische Güteverhältniss litte u. s. w.

Thatsache ist, dass die Thermobatterien in ihrer jetzigen Form einen ziemlich geringen Wirkungsgrad aufweisen. Lord Raleigh hat seinerzeit eine Berechnung[1]) über den thermodynamischen Wirkungsgrad eines Thermoelementes Neusilber-Eisen angestellt und gefunden, dass derselbe bloss ein Dreihundertstel des Wirkungsgrades einer vollkommenen calorischen Maschine betrage. Es führte dies den berühmten Gelehrten zur Schlussfolgerung, „dass Dampfmaschine und Dynamo durch ein Thermoelement Neusilber-Eisen wohl nie ersetzt werden könnten". Was nun die Verwendung anderer Substanzen im Thermoelement anbelangt, machte Lord Raleigh darauf aufmerksam, dass die von einem Thermoelemente entwickelte nützliche Arbeit,

[1]) Lord Raleigh: „On the Thermodynamic Efficiency of the Thermopile." Philosophical Magazine, 1885, fifth series, vol. XX, p. 361. — Bei Anwendung der Raleigh'schen Rechnung würde ein Element *Eisen-Nickel* ein 150stel, ein *Antimon-Cadmium*-element aber ein 33stel des Wirkungsgrades einer vollkommenen calorischen Maschine ergeben. — Siehe auch Guilleaume: „Les Piles Thermo-Électriques." Lumière Electrique, 1888, tome XXVIII, p. 7 und 68.

als Divisor das Quadrat der EMK pro Temperaturgrad enthalte.

Nun war das Thermoelement, das Lord Raleigh als Basis seiner Berechnungen anwendete, keineswegs ein vollkommener Apparat, sondern einer von alter Construction, in welchem die Verluste durch Wärmeausstrahlung ausserordentlich grosse waren. Wir haben aus dem Inhalte des vorstehenden Capitels ersehen, wie weit man in den letzten Jahren in der Construction von Thermobatterien gegangen ist, um die Wärme besser auszunützen, und es steht ausser Zweifel, dass dies bloss ein bescheidener Anfang zu nennen ist, und bedeutende Verbesserungen in dieser Richtung mit Sicherheit zu erwarten sind.

Aus Berechnungen, die Peukert[1]) über den Wirkungsgrad einer Rebicek'schen und einer Clamond'schen Thermobatterie anstellte, ging hervor, dass mittelst einer calorischen Maschine, welche einen Kreisprocess innerhalb derselben Temperaturen ausführt, eine Dynamomaschine ungefähr 64mal mehr elektrische Energie liefern würde als eine Rebicek'sche, und ungefähr 21mal mehr als eine Clamond'sche Thermobatterie. Auch das Resultat dieser Berechnung erscheint nicht verlockend; aber zwischen diesem und dem von Lord Raleigh gefundenen Wirkungsgrad ist der Unterschied schon ein so bedeutender, dass hieraus am besten zu ersehen ist, welche Verbesserungen das Thermoelement schon durchgemacht hat, und welcher es noch fähig ist.

Die genauen Messungen, welche Uppenborn und Brüggemann an Gülcher'schen Thermobatterien machten, ermöglichten es über den Wirkungsgrad dieser, eine neue Entwickelungsphase

[1]) W. Peukert: „Ueber die Transformation der Wärme in elektrische Energie und die Kosten der letzteren bei Verwendung von galvanischen Ketten, Thermosäulen und Dynamomaschinen." Uppenborn's Centralblatt für Elektrotechnik, 1886, Bd. VIII, p. 94.

repräsentirenden Type, Berechnungen anzustellen, und dieselben lassen wieder einen erheblichen Fortschritt constatiren. Dr. J. Kollert hat sich zu wiederholtenmalen mit dem Wirkungsgrad der Gülcher'schen Thermobatterie beschäftigt und lassen wir im Nachstehenden seine Berechnungen[1]) folgen, welche sich an folgende Daten über eine Gülcher'sche Thermosäule[2]) anlehnt: Innerer Widerstand in erwärmtem Zustande 0·48 Ohm, EMK 4 Volt, Gasconsum 223 *l* pro Stunde. Hiernach berechnet sich die Maximalleistung der Säule im äusseren Schliessungskreise (dessen Widerstand dann dem inneren gleich sein muss) auf $E = \frac{E^2}{4\,W} = 8{\cdot}34$ Volt-Ampère. Betrachten wir das Verhältniss der angewandten Wärme, beziehungsweise des Gasconsums, zu dem durch dieselbe erzeugten *totalen elektrischen Effect*, so finden wir, dass 223 *l* Gas einen totalen Effect von $E = \frac{E^2}{w + W}$ oder für $w = W$, von $E = \frac{E^2}{2\,w} = \frac{16}{2 \cdot 0{\cdot}48} = 16{\cdot}68$ Volt-Ampère erzeugen. 1 m^3 Gas erzeugt demnach einen totalen Effect von 74·8 Volt-Ampère, wobei die Hälfte, also 37·4 Volt-Ampère nutzbar gemacht werden können.

Bei Berechnung des wirthschaftlichen Wirkungsgrades dieser Säulen, d. h. des Verhältnisses des elektrischen Effectes zum Heizeffect des aufgewendeten Brennmaterials findet Dr. Kollert Folgendes: Rechnet man die Verbrennungswärme von 1 cm^3 Leuchtgas zu 6400 Calorien, so würden einem Kubikmeter Gas pro Stunde 1·78 Calorien pro Secunde, oder, da (wenn wir das mechanische Wärmeäquivalent zu 425 *mkg* annehmen) 1 Calorie

[1]) Elektrotechnische Zeitschrift, 1890, Heft 24, p. 333.

[2]) Besprochen von Uppenborn in der Elektrotechnischen Zeitschrift 1890, Heft 13, p. 188.

= 4167 Volt-Coulomb ist, 7417 Volt-Ampère entsprechen. Statt dessen liefert die Gülcher'sche Säule nur 74·8 Volt-Ampère, es ist somit der totale wirthschaftliche Wirkungsgrad der letzteren 1%. Für den äusseren Stromkreis ist bei dem elektrischen Güteverhältniss 0·5 der wirthschaftliche Wirkungsgrad nur 0·5%.

Dr. Kollert hat nun die Frage zu beantworten gesucht: „Ist etwa der geringe Wirkungsgrad der Thermosäule für diese Apparate etwas Wesentliches, so dass wir überhaupt nicht hoffen dürften, wesentlich günstigere Resultate damit zu erreichen, oder, wenn das nicht der Fall ist, worauf haben wir unser Augenmerk vorzugsweise zu richten, wenn wir weitere Verbesserungen erzielen wollen?" Dr. Kollert schien es, als ob man der Beantwortung dieser Fragen in folgender Weise näher treten könnte.

„Es sei:

E die EMK einer Thermosäule;

W ihr innerer Widerstand;

w ihr äusserer Widerstand;

C der durch Wärmeleitung und -Strahlung in der Thermosäule verloren gehende Effect.

„Alsdann ist:

$$\text{Gesammteffect} = \frac{E^2}{W+w} + C,$$

$$\text{Nutzeffect (im äusseren Stromkreise)} = \frac{E^2 w}{(W+w)^2}$$

$$\text{also Wirkungsgrad } \gamma = \frac{\text{Nutzeffect}}{\text{Gesammteffect}} = \frac{\frac{E^2 w}{(W+w)^2}}{\frac{E^2}{W+w} + C}.$$

„Ist nun:

g das elektrische Güteverhältniss der Säule;

n die Zahl der Elemente;

e die EMK eines Elementes;

r der Widerstand eines Elementes;

dann ist

$$E = ne \text{ und } W = nr$$

„Ferner ist $g = \frac{w}{W + w}$. Also können wir auch schreiben:

$$\gamma = \frac{g n^2 e^2}{n_2 e^2 + C (W + w)}$$

„Nennen wir nun den Effectverlust durch Leitung C_1, denjenigen durch Strahlung C_2, so ist

$$C = C_1 + C_2$$

Wir wollen jetzt der Einfachheit wegen annehmen, dass wir C_2 gegen C_1 vernachlässigen können, was namentlich bei Säulen der Fall sein wird, wo die Elemente in eine Masse eingebettet sind; ist diese Annahme nicht gestattet, so liefert unsere Rechnung nur eine obere Grenze für γ, welche in Wirklichkeit nicht erreicht werden kann. Dann können wir setzen:

$$C_1 = \frac{4 n \alpha \delta}{r},$$

wo α eine Constante, δ die Temperaturdifferenz der Löthstellen bedeutet."

„Es ist nämlich" — führt Kollert weiter aus — „die thermische Leitfähigkeit der elektrischen proportional. Da nun vom Wärmestrome die beiden Metallstreifen jedes Elementes parallel durchflossen werden, so wird die thermische Leitfähigkeit eines Elementes der Grösse $\frac{4}{r}$ und diejenige der ganzen Säule, da für den Wärmestrom alle n Elemente parallel geschaltet sind, $\frac{4n}{r}$ proportional sein, falls es gestattet ist, was wohl immer sehr nahe der Fall sein wird, den Widerstand jedes der beiden Streifen des Thermoelementes $\frac{r}{2}$ anzunehmen. Die Constante α bedeutet diejenige Wärmemenge, welche durch eine metallische Leitung von 1 Ohm Widerstand in jeder Secunde hindurchfliessen würde, wenn die Temperaturdifferenz der Enden 1^0 ist. Diese Grösse

ist zunächst in Calorien gegeben; um sie in Volt-Ampère auszudrücken, hat man noch mit 4167 zu multipliciren.

„Setzt man diesen Werth für C in die Formel für γ ein, so ergiebt sich:

$$\gamma = \frac{g n^2 e^2}{n^2 e^2 + \frac{4 n \alpha \delta}{r}(W + w)}.$$

„Nun ist

$$r = \frac{W}{n},$$

also

$$\frac{4 n \alpha \delta}{r}(W + w) = \frac{4 n^2 \alpha \delta}{W}(W - w).$$

„Ferner ist

$$\frac{W + w}{W} + \frac{1}{1 - g}$$

„Somit wird

$$\gamma = \frac{g e^2}{e^2 + \frac{4 \alpha \delta}{1 - g}}$$

e ist eine Function von δ, hängt aber ausserdem auch von der Temperatur der kälteren Löthstelle ab. δ würde so zu wählen sein, dass γ ein Maximum wird, was natürlich im Allgemeinen nicht mit einem Maximum von e zusammenfallen wird. Nehmen wir einmal in Ermangelung eines Besseren an, wir dürften nach Avenarius[1]) setzen:

$$e = \delta \left(a - b \frac{2t + \delta}{2}\right)$$

wo t die Temperatur der kälteren Löthstelle ist, so erhalten wir

$$\gamma = \frac{g \delta \left(a - b \frac{2t + \delta}{2}\right)^2}{\delta \left(a - b \frac{2t + \delta}{2}\right)^2 + \frac{4 \alpha}{1 - g}}$$

„Nun ist allerdings t bei denjenigen Thermosäulen, bei welchen die kälteren Löthstellen nicht

[1]) G. Wiedemann, Elektricität, Bd. II, p. 295.

durch fliessendes Wasser oder Eis gekühlt werden, sondern nur in der Luft endigen, nicht mit der Temperatur der Luft identisch, sondern hängt sowohl von δ als von der thermischen Leitfähigkeit $\frac{4\alpha}{r}$ des einzelnen Elementes ab. Wir würden aber, wenn wir hierauf Rücksicht nehmen wollten, die Rechnung, welche ja ohnedies nur eine angenäherte sein kann, unnöthig compliciren; wir wollen deshalb t als constant und gegeben annehmen. Der obige Ausdruck erreicht seinen grössten Werth, wenn

$$\delta \left(a - b\frac{2t+\delta}{2}\right)^2$$

ein Maximum wird. Die Bedingung hiefür ist:

$$\left(a - b\frac{2t+\delta}{2}\right)^2 - \delta b\left(a - b\frac{2t-\delta}{2}\right) = 0,$$

woraus

$$\delta = \Delta = \frac{2}{3}\frac{a-bt}{b}$$

folgt. Hiernach ist:

$$\text{Max. } \gamma = \Gamma = \frac{g b^2 \Delta^3}{b^2\Delta^3 + \frac{4\alpha}{1-g}} = \frac{g E^2}{E^2 + \frac{4\alpha\Delta}{1-g}},$$

wenn wir mit E die dem Werthe Δ entsprechende EMK eines Thermoelementes bezeichnen. Dies ist nicht die maximale EMK, denn für diese findet sich

$$\delta = \Delta' = \frac{a-bt}{b};$$

es ist somit $\Delta = \frac{2}{3}\Delta'$ und $E = \frac{4}{9}E'$, wenn E' die maximale EMK bedeutet. Wäre allgemeiner $E = \delta f(t, \delta)$, so würde, wie leicht ersichtlich, die Function $\delta[f(t, \delta)]^2$ ein Maximum werden müssen, wenn die Säule einen möglichst hohen Wirkungsgrad liefern soll.

„Wir können nun den Werth von α aus den vorliegenden Bestimmungen der absoluten Wärmeleitfähigkeit der Metalle bestimmen. Es seien hierzu die Beobachtungen von F. Weber[1]) benützt. Derselbe fand für:

	$k =$
Silber	1·0960
Kupfer	0·8190
Blei	0·0716

„Die Werthe k bezeichnen diejenigen Wärmemengen in Grammcalorien, welche durch einen Würfel von 1 *cm* Kantenlänge hindurchgehen, wenn die Temperaturdifferenz von zwei gegenüberstehenden Würfelflächen 1^0 ist. Die elektrischen Leitungswiderstände dieser Würfel können wir annehmen für:

	$s =$	
Silber . . .	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	Ohm
Kupfer . . .	$2 \cdot 10^{-6}$	„
Blei	$20 \cdot 10^{-6}$	„

„Nun ist die durch einen Widerstand von 1 Ohm bei 1^0 Temperaturdifferenz der Enden hindurchfliessende Wärmemenge, d. h. $\alpha = k s$. Wir finden somit für α die drei Werthe:

	$\alpha =$
Silber	$1{\cdot}7536 \cdot 10^{-6}$
Kupfer	$1{\cdot}6380 \cdot 10^{-6}$
Blei	$1{\cdot}432 \cdot 10^{-6}$

Im Mittel ist demnach $\alpha = 1{\cdot}608 \cdot 10^{-6}$. Die Grössen k sind ausgedrückt in Calorien pro Secunde, also in Effecteinheiten; α ist also ein Effect multiplicirt mit einem Leitungswiderstande, hat also die Dimension $(\text{Volt})^2$, wenn wir k in Volt-Ampère ausdrücken. Da A und g Zahlen sind, so sind in der Formel für γ Zähler und Nenner von gleicher Dimension, nämlich $(\text{Volt})^2$, also ist γ, wie es sein muss, eine reine Zahl. Da 1 Grammcalorie = 4·167 Volt-Ampère ist, so findet man schliesslich:

[1]) Wüllner: Experimentalphysik, 4. Aufl., Bd. III, p. 305.

$$\alpha = 6{\cdot}7 \cdot 10^{-6}\ V^2$$

und

$$\Gamma = \frac{g E^2}{E^2 + \frac{26{\cdot}8 \cdot 10^{-6}\ \Delta}{1 - g}}$$

Γ ist also eine Function des elektrischen Güteverhältnisses, welche sowohl für $g = 0$ als für $g = 1$ zu Null wird. Es wird somit Werthe für g geben, für welche Γ einen grössten Werth erreicht; diese sind aus der Gleichung zu bestimmen:

$$E^2 (1 - 2g)\ [E^2 (1 - g) + 4 \alpha \Delta] + E^2 g (1 - g) \cdot E^2 = 0$$

oder

$$g^2 - 2g \left(1 + \frac{4 \alpha \Delta}{E^2}\right) + 1 + \frac{4 \alpha \Delta}{E^2} = 0.$$

Wir finden somit zwei Werthe, für welche Γ einen Variationswerth annimmt, nämlich:

$$= 1 + \frac{4 \alpha \Delta}{E^2} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{4 \alpha \Delta}{E^2}\right) \frac{4 \alpha \Delta}{E^2}},$$

oder

$$g = 1 + B - \sqrt{(1 + B)\ B},$$

wenn wir

$$\frac{4 \alpha \Delta}{E^2} = B$$

setzen; das negative Zeichen ist zu wählen, weil $g < 1$ sein muss. Da nach obiger Gleichung

$$g (1 - g) = (1 - g)\ (1 + 2B) - B$$

ist, so finden wir:

$$\text{Max. } \Gamma = \frac{g (1 - g)}{1 - g + B}$$

$$= \frac{(\sqrt{(1 + B)\ B} - B)\ (1 + 2B) - B}{\sqrt{(1 + B)\ B}}$$

oder Max. $\Gamma = 1 + 2B - 2 \sqrt{(1 + B)\ B}$.

„Nun ist bei der Gülcher'schen Säule, wenn wir einmal annehmen, die günstigste Temperaturdifferenz Δ wäre in derselben angewendet und etwa $= 400^0$ (diese Grösse müsste natürlich gemessen werden, wenn die Rechnung genau ausfallen soll), $E = 0{\cdot}08$ Volt. Hiernach würde

$$B = \frac{4{\cdot}6\ 7 \cdot 10^{-6} \cdot 400}{0{\cdot}0064} = 1{\cdot}675.$$

„Demnach wäre der grösste mit dieser Säule im äusseren Stromkreise erreichbare Wirkungsgrad

Max. $\Gamma = 4{\cdot}350 - 4{\cdot}234 = 0{\cdot}116$ oder $11{\cdot}6\%$.

„Das günstigste elektrische Güteverhältniss ist für die Gülcher'sche Säule $g = 0{\cdot}558$, sie arbeitet also nahezu am günstigsten, wenn der innere dem äusseren Widerstande gleich gemacht wird. Unter dieser Bedingung liefert aber die Gülcher'sche Säule in Wirklichkeit nur $0{\cdot}5\%$, woraus folgt, dass sie nothwendig noch bedeutender Verbesserungen fähig sein müsse."

Verbesserung des Wirkungsgrades. „Worin die Verbesserungen zu bestehen haben" — fährt Dr. Kollert fort — „kann nach obigen Betrachtungen nicht weiter zweifelhaft sein: es muss vor allem auf einen günstigeren Wirkungsgrad der Heizungseinrichtungen hingearbeitet werden. Der Wirkungsgrad derselben ist bei den Thermosäulen auffallend gering; derselbe beträgt bei der Gülcher'schen Säule nur $0{\cdot}5 : 11{\cdot}6 = 0{\cdot}0431$, oder $4{\cdot}31\%$. Vergleichen wir diese Zahlen mit dem Wirkungsgrade der modernen Dampfkesselheizungen, welche bis auf mehr als 70% heraufgehen, dann ergiebt sich, dass bei der Gülcher'schen Säule die Heizvorrichtung bedeutender Verbesserungen fähig sein muss. Würde es gelingen, den Wirkungsgrad derselben auf dieselbe Höhe zu bringen wie bei den Dampfkesseln, so würde mit der Gülcher'schen Säule im günstigsten Falle ein Wirkungsgrad von etwa 8% zu erreichen sein."

Die Thermobatterie als Concurrentin der Dynamomaschinen. Dr. Kollert schliesst seine Ausführungen mit Folgendem: „Hiernach lässt sich schliesslich die Frage beantworten: Sind die Thermosäulen alsdann im Stande, mit durch Dampfkraft getriebenen Dynamomaschinen zu concurriren?

Für die besten Dampfmaschinen berechnet sich der Wirkungsgrad aus den Angaben über den stündlichen Kohlenverbrauch für 1 Pferdekraft zu ungefähr 10% (für die Schichau'schen Dreifach-Expansionsmaschinen würde man bis auf ungefähr 14% kommen, wenn die Angabe: 0·6 *kg* Kohle pro Stunde und Pferdekraft sich bestätigt). Rechnen wir den Wirkungsgrad der Dynamomaschine zu 90%, so würde also, wenn dieselbe direkt auf der Dampfmaschinenwelle angebracht ist, so dass keine Verluste durch die Uebertragung stattfinden, der Wirkungsgrad der ganzen Anlage 9% betragen, so dass also jedenfalls die Thermosäulen, die vor der Dampfmaschine mindestens den Vorzug der grösseren Einfachheit haben würden und kein Schmier- und Putzmaterial verbrauchen, eine bedeutende Rolle in der Elektrotechnik der Zukunft zu spielen berufen sein würden, wenn es gelänge, den Wirkungsgrad ihrer Heizvorrichtungen erheblich zu verbessern, und wenn nicht etwa die Anschaffungs- und Reparaturkosten zu hoch sich herausstellen sollten.

„Was den Werth

$$\text{Max. } \Gamma = 1 + 2B - 2\sqrt{(1+B)B}$$

betrifft, so ist derselbe für $B = 0$ gleich 1 und nähert sich mit wachsendem B der Null. Nun war $B = \frac{4\alpha A}{E^2}$ gesetzt worden. Wir werden also, wie dies auch ohnedies selbstverständlich ist, um so günstigere Resultate erzielen, je kleiner A und je grösser E^2 wird . . . ."

* * *

Nun wollen wir dieses Capitel schliessen. Wir haben gesehen, welche Fortschritte die Technik in der Construction der Thermoelemente gemacht hat; über die Vorgänge im Thermoelemente aber sind wir heute ebensowenig aufgeklärt als es unsere Vorfahren waren. Wohl mangelt es nicht an Theo-

rien, aber wer vermöchte eine derselben als unumstösslich betrachten? „Ueber die wahren Potentialdifferenzen zwischen zwei verschiedenen Metallen, über den Mechanismus der Stromerzeugung in metallischen Thermoketten herrscht noch völliges Dunkel . . ." So sagt Nernst, der jüngsten Forscher einer, beinahe ein Jahrhundert nach Erfindung des Thermoelementes. Welch ungeahnte Entwickelung steht dem Thermoelemente vielleicht bevor, wenn nur erst dieses Dunkel gelüftet sein wird, wenn man dem Verständnisse des Wesens der metallischen Elektricitätsleitung näher gekommen sein wird? Bis dahin freilich muss sich die Frage der Verbesserung des Thermoelementes in Zufälligkeiten bewegen, und vielleicht wird es, wie schon so vielemale, wieder eine Zufälligkeit sein, welche uns auf den richtigen Weg führt.

VI.

Andere Versuche zur Umwandlung von Wärme in Elektricität.

Thermomagnetische Maschinen. Die Thatsache, dass Eisen oder andere magnetische Metalle ihren Magnetismus bei gewissen hohen Temperaturen verlieren,[1]) hat zu verschiedenen Versuchen Anlass gegeben, unter welchen uns besonders jene interessiren, welche darauf abzielten, durch Erwärmung und Wiederabkühlung von Magneten elektrische Ströme zu erzeugen. Gore's im Jahre 1868 ange-

[1]) Die Entdeckung der Thatsache, dass Eisen bei einer gewissen Temperatur seinen Magnetismus verliere, wird dem Doctor William Gilbert, Arzt der englischen Königin Elisabeth, zugeschrieben. Weitere Beobachtungen hierüber machten Brugmans, Boyle, Cavallo, Barlow u. Bonnycastle, Christie, Ritschie, Erman, Scoresby, Seebeck, Faraday, Becquerel, Gore, Chrystal, Baur, Wassmuth, Berson, Tomlinson, Ledeboer, Smith, Mac Gregor, Macfarlane u. s. w., u. s. w.

stellten Versuche[1]) haben diese Möglichkeit praktisch dargethan. Durch die abwechselnde Erwärmung und Abkühlung eines in der Nähe eines Magneten befindlichen also selbst magnetischen Eisendrahtes konnten in einer den Draht umgebenden Spule Inductionsströme hervorgerufen werden.

Edison, der sich seit langer Zeit mit dem Problem, Wärme in elektrische Energie umzuwandeln, befasste, construirte ungefähr im Jahre 1886 einen „pyromagnetic generator" (Fig. 59), der

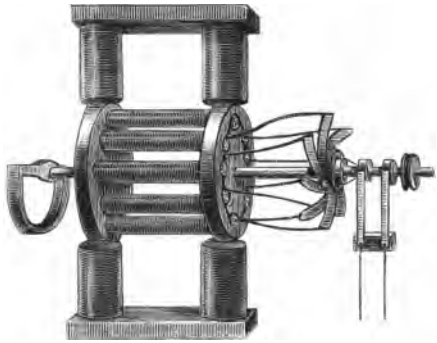


Fig. 59.

auch auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1889 zu sehen war. Derselbe besteht aus einer Serie von Hufeisenmagneten, welche im Kreise um den Anker angeordnet sind. Der Anker selbst besteht aus acht verticalen Eisenblechspiralen, welche mit Asbest isolirt und mit Draht umwickelt sind. Die acht Wickelungen sind hintereinander geschaltet. Die Gase eines Ofens streichen durch die Eisenspiralen und erwärmen dieselben. Die Spiralen, respective der Anker sind fix; im Mittel des von ihnen gebildeten Kreises dreht sich eine Achse, an deren

[1]) Gore: „On the Development of Electric Currents by Magnetism and Heat." Phil. Mag 1869, fourth series, vol. XXXVIII, p. 64.

oberem Ende ein Commutator sitzt. Am unteren Ende der Achse befindet sich ein halbkreisförmiger Schirm, welcher die Heizgase zur Hälfte abschliesst. Der Schirm ist so angeordnet, dass er immer vier Spiralen verdeckt, die also kühl bleiben, während die Heizgase in die anderen vier Spiralen eindringen können die sich also erwärmen. Durch die Umdrehung des Schirmes wird jede Spirale bald von den Heizgasen abgeschlossen, bald wieder denselben freigegeben; es findet abwechselnde Abkühlung und Erhitzung, und damit auch ein Wechsel in dem Magnetismus der Spiralen statt, der von den umgebenden Elektromagneten erregt wird. Die durch diesen Wechsel in den Wickelungen inducirten Ströme werden mittelst Bürsten an den sich drehenden Commutator abgegeben.

Erwähnen wir noch der thermomagnetischen Maschine von Menges, in welcher der magnetische Stromkreis zwischen Anker und Magnet durch ein zwischen beide eingeführtes magnetisches Vertheilungsstück verändert wird. Anstatt des Ankers wird bloss dieses Vertheilungsstück erhitzt und wieder abgekühlt und bringt demzufolge im Magnetfelde Veränderungen hervor, welche ihrerseits in den sich drehenden Ankerwicklungen Ströme induciren.

Ein besonderes Interesse erlangten die thermomagnetischen Maschinen im Jahre 1889 durch die von Hopkinson[1]) beobachteten Recalescenzphänome, welche bei Abkühlung von Eisen, Stahl u. s. w. eintreten. Die Abkühlung findet graduell statt, die Temperatur geht langsam herunter, erhebt sich jedoch bei einem gewissen Punkte plötzlich wieder, bis sie endlich rapid fällt. Die Recalescenz sollte nun nach Hopkinson bei dem Punkte eintreten, an welchem das abkühlende

[1]) Hopkinson: „Recalescence of Iron." Paper read before the Royal Society, March 21, 1889.

Metall aufhört magnetisch zu sein. Elihu Thomson suchte dieses Phänomen aus einer bei Recalescenz eintretenden Aenderung des elektrischen Widerstandes im abkühlenden Metalle, später wieder aus molecularen Vorgängen zu erklären.[1]) Newall hat gezeigt, dass, wenn man ein erhitztes Stahlstück mit den Klemmen eines Galvanometers verbindet, selbst dann kein Strom constatirbar ist, wenn man die Flamme längs des Stahles hin und her bewegt. Sobald aber Dunkelrothglut eintritt, und die Flamme längs des Stahlstückes so bewegt wird, dass hinter ihr, im abkühlenden Theile Recalescenz eintritt, während vor ihr, der erhitztere Theil in Dunkelrothglut kommt, kann man im Schliessungskreis das Auftreten eines Stromes constatiren, der so lange anhält, so lange die Flamme hin und her bewegt wird.[2]) Die Sache wurde von verschiedenen Seiten aufgegriffen, und es schien für kurze Zeit, als könnte sie zur Erhöhung des Nutzeffectes thermomagnetischer Maschinen ausgenützt werden. Es hatte den Anschein, dass schon eine geringe Temperaturdifferenz genüge, um im magnetischen Zustande des Eisens bedeutende Veränderungen hervorzurufen, während in den bis dahin construirten thermomagnetischen Maschinen die Temperaturdifferenz eine grosse war. Eisen verliert seine magnetischen Eigenschaften ungefähr bei 550° C., und zwar in sehr rapider Weise. Wenn eine Eisendrahtspirale um diese Temperatur herum etwas höher erhitzt und unbedeutend abgekühlt wird, kann man in einer benachbarten Inductionsspule das Auftreten eines ziemlich energischen Stromes constatiren. Schon ein Unterschied von 10° C. von der Temperatur, bei welcher Recalescenz eintritt, sollte genügen, um mächtige Inductionswirkungen her-

[1]) Electrical World, 1889, vol. XIII, p. 242. Derselbe Band, p. 295.

[2]) Newall: „On the Recalescence of Steel." Philosophical Magazine 1888, fifth series, Vol. XXV, p. 510.

vorzurufen. Prof. Anthony[1]) und später Steinmetz wiesen jedoch nach, dass thermomagnetische Maschinen, wie jede calorische Maschine, einen desto besseren Nutzeffect haben, mit je grösserem Temperaturunterschied sie arbeiten.

Im Jahre 1890 griff Tesla wieder die Idee auf, durch Erwärmung im Magnetismus Veränderungen und demzufolge Inductionsströme hervorzurufen. Sein Vorschlag ist folgender:[2]) Ein Bündel Eisenröhren geht durch einen Ofen hindurch und bildet den Anker eines Stahlmagnets. Sobald die Temperatur der Röhren 900 bis 1000° C. erreicht, hört ihre magnetische Leitungsfähigkeit auf, und die Pole des Stahlmagneten, welche bis dahin kurzgeschlossen waren, erlangen Kraft. Einer derselben zieht in Folge dessen einen kleinen Anker an und öffnet dadurch eine Dampfleitung. Der durch die Röhren strömende Dampf kühlt die Röhren ab, diese werden wieder magnetisch und die Dampfleitung schliesst sie wieder. Ausserhalb des Ofens sind die Eisenröhren mit Drahtspulen umgeben, in welchen der entstehende und verschwindende Magnetismus Ströme erzeugt.

Thermomagnetische Motoren. Die Veränderungen, welche die Wärme im Magnetismus von Eisen hervorbringt, und welche sich in Veränderungen der abziehenden oder abstossenden Kraft eines Magneten äussern, führten zu Versuchen, auf dieser Basis einen Motor zu construiren und auf diese Weise Wärme in eine andere Energieform umzuwandeln. Der erste Versuch wird Thomson und Houston zugeschrieben[3]) und war die von denselben getroffene Anordnung fol-

---

[1]) Electrical World, 1889, vol. XIII, p. 281.

[2]) Elektrotechnische Zeitschrift, 1890, Heft 24, p. 340.

[3]) Journal of the Franklin-Institute, 1879, p. 39. — Martin u. Wetzler: „The electric motor and its appliances." New-York, 1889, p. 273. Demselben Werke ist auch die nachfolgende Beschreibung von Mac Gee's Motor entlehnt.

gende: Eine Scheibe (oder ein Ring) aus dünnem Stahl *D* (Fig. 60) ist auf einer Welle angebracht. Die Scheibe befindet sich zwischen den Polen *N* und *S* eines Magneten und wird durch den Einfluss derselben selbst magnetisch. Wenn nun die Scheibe an irgend einem Punkte, sagen wir bei *H*, erhitzt wird, so wird sie sich in der Richtung des Pfeiles drehen, und zwar aus folgendem Grunde: Durch die Erhitzung des Abschnittes *H* wird die Coercitivkraft desselben verringert und der Einfluss des Magnetpoles *S* wird abgeschwächt. Es wird nun der Abschnitt *C* angezogen, wodurch eine Drehung in der Richtung des Pfeiles bewirkt wird. Wenn bei *H* eine constante Wärmequelle angebracht wird, kann hierdurch eine langsame Rotation der Scheibe hervorgerufen werden. Die Scheibe muss genügend dünn sein, damit sie nicht etwa eine einheitliche Temperatur annehme. Wenn die Wärmequelle zu gleicher Zeit auf zwei diametral entgegengesetzte Punkte, sagen wir *H* und *D* einwirkt, kann ebenfalls eine Drehung hervorgebracht werden. Nachdem der zur Erhitzung der Scheibe aufgewandte Energiebetrag im Verhältnisse zu der vom Motor entwickelten Kraft ausserordentlich gross ist, hat der Motor als solcher keinen praktischen Werth; doch ist er als ein Beispiel von Energieumwandlung von Interesse.

Mac Gee's thermomagnetischer Motor (Fig. 61) datirt vom Jahre 1884 und soll folgende Anordnung gehabt haben:[1]) *abc* ist ein Ring von ungefähr 30 *cm* Durchmesser, der auf radialen Armen aus einem unmagnetischen Metalle ruht. Der Ring wird aus einer oder mehr Windungen eines Eisendrahtes von 1 *mm* Durchmesser hergestellt; *NS* ist entweder ein permanenter oder ein Elektromagnet. Die Achse kann durch eine Scheibe, durch ein

[1]) „Science", vol. VII, März 1884, p. 274. — Centralblatt für Elektrotechnik, 1887, Nr. 29, p. 677.

Gewicht u. s. w. angetrieben werden. Der zwischen *a* und *c* liegende Theil des Ringes wird auf Rothglut gebracht; der Magnet übt auf den kühlen Theil des Ringes eine Anziehung aus, und bewirkt dadurch eine Drehung. Der dem Magnet zunächst liegende Theil wird heiss, unmagnetisch, während der andere Theil sich wieder abkühlt, es findet eine neuerliche Anziehung und somit eine continuirliche Drehung statt. Die Zahl der Um-

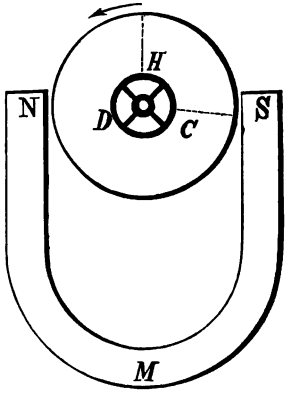


Fig. 60.

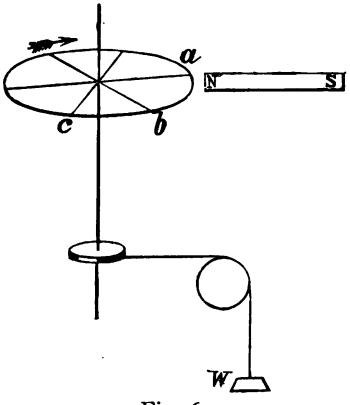


Fig. 61.

drehungen beträgt, bei Anwendung eines permanenten Magneten, zwei in der Minute.

Edison, der sich für das Problem sehr interessirte, ging auch an die praktische Lösung desselben, und construirte im Jahre 1887 einen „pyromagnetischen Motor", dessen Anordnung folgende war (Fig. 62 und 63):[1]) Zwischen den Polen eines Elektromagneten befindet sich ein Anker, der aus einem Bündel dünner Eisenröhren besteht. Der

[1]) Vorlesung, gehalten in der American Association for the Advancement of Science, August 1887. The Electrical World, 1888. Centralblatt für Elektrotechnik, 1887, Bd. IX, p. 678. — Siehe auch Berliner's Prioritätsansprüche, Electrical World, 1887.

Anker sitzt auf einem verticalen Rohre *R* auf, in welches kühle Luft eingeblasen wird. Die bei *a* austretende kühle Luft tritt in den Schirm *s*, geht durch die mit ihm communicirenden Rohre ab-

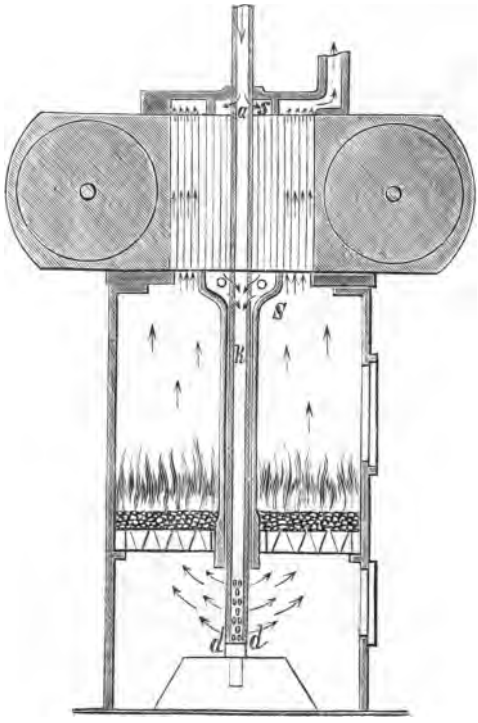


Fig. 62.

wärts, trifft beim Austritte aus den Röhren an einen anderen Schirm *S* auf, und wird von letzterem wieder in das Rohr *R* zurückgedrängt. Die Luft zieht nun in *R* weiter abwärts, tritt durch die Oeffnungen *d d* ins Feuer, zu dessen Anfachung sie dient. Hier erhitzt, steigt die Luft aufwärts zu

den Ankerröhren, die vom Schirm nicht bedeckt sind, und entweicht von da durch den Schlot ins Freie. Die von dem Schirm bedeckten Röhren bleiben kühl und magnetisch, während die ausserhalb der Schirmfläche liegenden Rohre erhitzt und dadurch unmagnetisch werden. Die Pole des Elek-

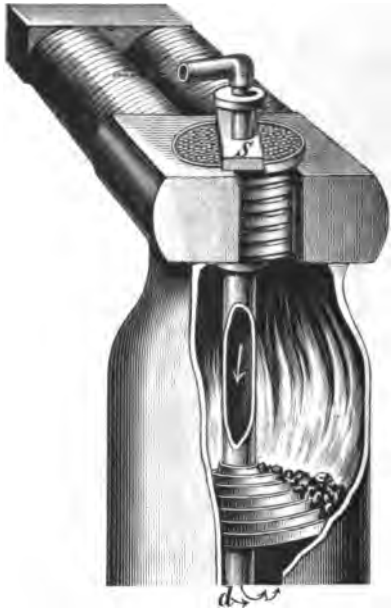


Fig. 63.

tromagneten ziehen die kühlen Röhren an, und da diese durch den Schirm im Kreise unsymmetrisch vertheilt sind, resultirt aus dieser Anziehung eine Drehung des Ankers. Wie aus den Figuren ersichtlich ist, bilden die von dem Schirm *s* verdeckten Röhren einen transversalen Streifen, einen magnetischen Anker, welchen die Kraftlinien beeinflussen und in Drehung versetzen. Sobald die-

selbe stattgefunden hat, kommen erhitzte Röhren unter den kühlenden Schirm, während die kühlen Röhren, welche in Folge der stattgefundenen Drehung den Schirm verliessen, nun der Hitze ausgesetzt sind und unmagnetisch werden. Mittlerweile ist ein Theil der früher erhitzt gewesenen Röhren unterm Schirm kühl und damit magnetisch geworden; auch sie werden von den Kraftlinien symmetrisch einzustellen versucht — es entstehen daher continuirliche Drehungen, für deren Geschwindigkeit die Aufeinanderfolge der Erwärmungen und Abkühlungen maassgebend ist.

Stefan ersetzte in seinen beiden Apparaten, das „thermomagnetische Pendel" und das „thermomagnetische Rad", das Eisen durch Nickelblech.[1])

Andere Versuche zur Umwandlung von Wärme in Elektricität. Die thermomagnetischen Versuche konnten nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dass durch die Erwärmung und Abkühlung von Elektricitätsleitern Veränderungen in dem Widerstande derselben und demzufolge auch Inductionswirkungen hervorgerufen werden können. Nur kann es sich hier um keine Umwandlung der Wärme in Elektricität handeln, wie dies z. B. Ditmar glaubte, indem er folgende Mittheilung mit der Ueberschrift „Umwandlung von Wärme in Elektricität" versah.[2]) Sie lautet:

„Betrachtet man eine Stromquelle, welche ähnlich wie eine Unipolarmaschine, bei geringer elektromotorischer Kraft einen sehr starken Strom in einem entsprechend geringen äusseren Widerstand liefert, so wird dieselbe zur Erzeugung des starken Stromes nur einen minimalen Arbeitsbetrag consumiren.

„Leitet man diesen Strom durch parallel geschaltete Kupferspiralen, die nach Art der Heiz-

[1]) Stefan: „Ueber thermomagnetische Motoren." Wiedemann's Annalen 1889, Bd. XXXVIII, p. 427.

[2]) Centralblatt für Elektrotechnik, 1886, Bd. VIII, p. 219.

körper angeordnet sind, und erhitzt dieselben nacheinander durch hindurchgeleiteten Dampf oder erhitzte Luft, und kühlt sie abwechselnd wieder ab, so ändern sich dadurch die Widerstände der Spiralen entsprechend. Eine momentan erhitzte Spirale erhält momentan weniger Strom, als eine momentan abgekühlte, und diese nicht unbeträchtliche Stromvariation kann vermittelst der Inductionswirkung auf eine, jede Spirale umgebende, gegen die Wärme isolirte secundäre Wickelung benützt werden, einen Strom zu induciren, welcher in seiner Leistung der hervorgerufenen Wärmedifferenz entspricht, respective dem in der primären Spirale erzeugten Extrastrom.

„Derselbe Vorgang ist denkbar bei einem hochgespannten Gleichstrom zur Erzeugung eines niedrig gespannten Wechselstromes. Nur dürfte die momentane Erwärmung und Abkühlung der dünndrähtigen Spulen einen ziemlichen Aufwand an Material bedingen. Die Erzeugung des erforderlichen Stromes von sehr hoher Spannung und sehr geringer Stromstärke würde natürlich ebensowenig Arbeitsaufwand bedingen, als die des niedrig gespannten Stromes von grosser Stärke . . ."

So weit Ditmar. Sein Verfahren könnte höchstens eines zur Transformirung von Strömen mittelst Temperaturvariationen genannt werden. Eine Umsetzung von Wärme in Elektricität findet aber dabei nicht statt.

In denselben falschen Voraussetzungen bewegte sich Acheson, der durch Erhitzung eines Leiters in demselben „Wärmewirbel" hervorrufen wollte, welche die Stromwirbel schneiden und die Stärke derselben erhöhen sollten. Er stellte Versuche mit Gleichstrom an, und behauptete, durch Erwärmung des Leiters thatsächlich eine Erhöhung der Stromstärke erzielt zu haben. Später folgten seine Versuche mit Wechselstrom. Nehmen wir einen vom Primärstrom erregten Transformator mit

geschlossenem, ringförmigem Eisenkern.[1]) Acheson meinte nun, dass, sobald er den Eisenkern an einer gewissen Stelle erwärme, er damit auch die Stromstärke in der secundären, inducirten Wickelung erhöhe. Er versuchte ferner, in den secundären Stromkreis eines Transformators eine Art von Thermoelement einzuschalten, dessen Strom sich zu dem von der primären Wickelung inducirten hinzuaddiren sollte. Die Versuche, welche seinerzeit ein gewisses Aufsehen erregten, basirten auf der falschen Voraussetzung, dass hier eine Umwandlung von Wärme in Elektricität vorliege, während in Wirklichkeit durch die Erwärmung des Eisenkernes solche Veränderungen im Transformator hervorgerufen wurden, welche eine grössere Energieausgabe erforderten. Genaue Messungen hat Acheson übrigens mit seinen, zum Theil nur in Patentschriften auffindbaren Apparaten nie angestellt.

Erwärmung Volta'scher Elemente. Das Volta'sche Element erscheint als ein so einfacher Energieumwandlungsapparat, das wir bei unseren Betrachtungen immer wieder auf denselben zurückgeführt werden. Der Gedanke, die Wirksamkeit dieses Apparates durch Zufuhr von Wärme zu erhöhen, drängt sich von selbst auf, und thatsächlich haben Versuche in dieser Richtung stattgefunden, so lange das Volta-Element überhaupt existirt. Man kann aber trotzdem nicht behaupten, dass viel Klarheit in die Frage gekommen sei, ob bei Zufuhr von Wärme in eine Volta'sche Zelle eine thatsächliche Transformirung dieser Wärme in elektrische Energie stattfinde. Ein gross angelegter Versuch mit einer aus zahlreichen Elementen bestehenden Batterie, die auf eine Dauerleistung beansprucht worden wäre, hat überhaupt nie stattgefunden. In

[1]) „Acheson's new calelectric generators." Electrical World 1889, vol. XIV, p. 92. — Elektrotechnische Zeitschrift, 1889, p. 469. The Electrician, 1889, vol. XIII, p. 613.

kleinerem Maasse angestellte Versuche haben ergeben, dass die bei Erwärmung des Volta-Elementes in selbem auftretenden Verhältnisse complicirter Natur sind, von der Natur des Elektrolyten sowohl, als auch von jener der Elektroden abhängen, dass ferner mit der Temperaturerhöhung auch elektromotorische Gegenkräfte auftreten können, so dass die Wirksamkeit der Zelle eher vermindert als erhöht werde u. s. w.

Wir wissen aus älteren Versuchen mit Daniell'schen Zellen, dass man durch Erwärmung des Elementes eine grössere Stromstärke zu erzielen glaubte, und wurde auch nachgewiesen, dass mit der Erwärmung der Zelle der innere Widerstand derselben abnehme; auf die EMK der Zelle aber schien die Erwärmung ohne nennenswerthen Einfluss zu bleiben. Unter Anderen hat Matteucci schon im Jahre 1857 darauf hingewiesen, dass sich durch Erwärmung eines Volta'schen Elementes dessen Wirksamkeit erhöhen liesse, und dass die Wirkung der Wärme eine um so bedeutendere sei, ein je schlechterer Leiter der flüssige Elektrolyt sei.

Petruschefsky fand die EMK des Daniell-schen Elementes zwischen den Grenzen von 3 bis 70° R. constant. Poggendorff schloss ebenfalls aus seinen in dieser Richtung angestellten Versuchen, dass die Temperatur keinen merklichen Einfluss auf die elektromotorische Kraft der Hydroketten ausübe. Lindig[1]) jedoch fand, dass die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes im Allgemeinen mit der Temperatur zunehme und sich bei Erniedrigung derselben verringere, dass ferner die beobachtete Zunahme nicht bloss scheinbar sei und nicht etwa in einer bei der Erwärmung der Flüssigkeit auftretenden Verringerung des Leitungswiderstandes ihren Grund habe.

[1]) F. Lindig: „Untersuchungen über die Abänderungen der elektromotorischen Kräfte durch die Wärme." Annalen der Physik und Chemie, 1864, Bd. CXXIII, p. 1.

Er constatirte auch, dass die elektrischen Spannkräfte von der Temperatur des Erregers abhängig sind und mit ihnen oft mehr, oft weniger abändern. So zeigt z. B. amalgamirtes Zink in Schwefelsäure und in Kochsalzlösung eine kaum merkliche Kraftveränderung bei Erwärmung, während es in Zinkvitriol und Chlorzink eine bedeutende Aenderung zeigt.

Bleekrode, welcher die Versuche Lindig's fortsetzte, fand, dass bei den einfachen Verbindungen die Stromstärke im Allgemeinen mit der Temperatur zunehme. Das Wachsen der Intensität findet bei etlichen Salzen sehr regelmässig statt, und scheint die Zunahme der Intensität dabei der Temperaturdifferenz der beiden Flüssigkeiten proportional zu sein; meistens aber wächst die Intensität schneller als die Temperatur.[1])

Voller fand, dass diejenigen Flüssigkeiten, deren elektromotorische Kräfte gegen Metalle mit der Temperatur wachsen, Säuren sind, während neutrale Salzlösungen bei Erhöhung der Temperatur eine Verminderung der EMK hervorrufen.[2])

Wir könnten noch viele andere ähnliche Versuche anführen, aber mit keinem derselben erscheint die Frage, die uns hauptsächlich interessirt, beantwortet. Dazu kommt noch, dass sich die Resultate einzelner Forschungen nicht recht in Einklang bringen lassen, so dass wir es der Zukunft überlassen müssen, auf diesem Gebiete Entscheidung zu bringen.

Erzeugung elektrischer Kraft durch Temperaturunterschiede zwischen den Elektroden. Gore hat im Jahre 1857 nachgewiesen, dass, wenn zwei

---

[1]) Bleekrode: „Experimental-Untersuchungen über den Einfluss der Wärme auf die elektromotorische Kraft". Annalen der Physik und Chemie, 1869, Bd. CXXXVIII, p. 571.

[2]) Voller: „Ueber Aenderungen der elektromotorischen Kraft galvanischer Combinationen durch die Wärme. Annalen der Physik und Chemie, 1873, Bd. CXLIX, p. 394.

ungleich erwärmte Platinelektroden in eine Flüssigkeit gebracht werden, sich im Elemente ein Strom entwickle. Hierbei ist die heissere Elektrode elektronegativ in sauren Flüssigkeiten, elektropositiv in alkalischen, vorausgesetzt, dass keine chemische Nebenwirkung im Element bestehe. In späteren Jahren suchte Gore die elektrischen Wirkungen zu erforschen, welche bei ungleich erwärmten, jedoch vom Elektrolyten angreifbaren Metallelektroden auftreten und wählte er zu seinen Versuchen Kupferplatten, die von Säuren und Alkalien leicht angegriffen werden. Die Erwärmung der einen Elektrode brachte in den meisten Fällen eine Erhöhung der chemischen Wirkungen im Elemente hervor; doch wurde die heissere Elektrode nicht immer elektropositiv, sondern in vielen Fällen stark elektronegativ. Die heisse Elektrode war der kalten gegenüber elektropositiv in Salzsäure, Chromsäure, in schwefelsaurem Kali u. s. w., sie war jedoch elektronegativ in Salpeter- und Schwefelsäure, Kupfer- und Zinksulfat u. s. w. In manchen Fällen genügte eine Sättigung der vorher schwachen Lösung, um die heisse Platte aus dem elektronegativen Zustande in den elektropositiven überzuführen. Gore glaubte aus seinen Versuchen folgern zu müssen, dass es vor allem *die Einwirkung der Wärme sei*, welche bei Elektroden aus gleichem Metalle die heissere Elektrode in sauren Lösungen elektronegativ, in alkalischen elektropositiv mache. Chemische Nebenwirkungen können in manchen Fällen den Einfluss der Wärme aufheben und die Stromrichtung umkehren; es können sich aber auch beide Wirkungen addiren.[1])

[1]) Gore construirte auch eine thermoelektrische Batterie, welche aus √-förmig gebogenen Glasröhren, in welchen sich der Elektrolyt befand, bestand. Als Elektroden dienten in die Röhrenenden eingeschmolzene Platindrähte. Die Erwärmung der einen Elektrode wurde mittelst siedendem Wasser bewirkt. (Gore: „On the Thermo-electric Action of Metals and Liquids". Philosophical Magazine, 1872, fourth series, vol. XLIII, p. 54.) — Einige Ver-

Im Powell'schen Elemente sind beide Elektroden aus Kupfer, während der Elektrolyt aus Kupfervitriol besteht. Durch Erwärmung der einen röhrenförmig angeordneten Elektrode wird dieselbe elektropositiv, während sich die kühl bleibende Elektrode wie Zink im gewöhnlichen Volta-Elemente verhält. Die hierbei auftretende EMK beträgt ungefähr 0·035 Volt.

Wir haben es hier — besonders im ersten Theil der Gore'schen Versuche, sowie im Powell'schen Elemente — eigentlich mit Thermoelementen zu thun, die aus einem Metall und einer Flüssigkeit bestehen, und in welchen eine direkte Umwandlung der Wärme in Elektricität stattfindet. Ueberall, wo Temperaturunterschiede auftreten, sei es in festen, geschmolzenen oder flüssigen Substanzen, tritt auch ein elektrischer Strom auf. Wir ersehen nun, dass bei der Erwärmung von Volta'schen Zellen, von welchen wir vorhin gesprochen haben, thermoelektrische Einflüsse die Richtigkeit der aus diesen Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen in hohem Maasse beeinträchtigen können. Dazu kommen noch chemische Einflüsse, hervorgerufen durch die Einwirkung der Wärme.

Thermoelement von Case. Auf einer direkten Verwerthung der durch Anwendung von Wärme bewirkten chemischen Veränderungen beruht das Element von Case.[1]) Dasselbe besteht aus einem geschlossenen Gefässe, in welchem sich zwei Kohlenelektroden in Form von Platten befinden. Die

---

suche Gore's wurden von Du Moncel wiederholt, und im Jahre 1872 beschrieben. Er fand, dass die Erwärmung der negativen Elektrode die Polarität derselben erhöhe und die Wirkungen der Polarisation vermindere. (Du Moncel: „Sur les courants accidentels qui naissent au sein des lignes télégraphiques dont un bout reste isolé dans l'air." Comptes rendus, 1872, tome LXXV, p. 956, 1098, 1504, 1622.)

[1]) Lumière Électrique 1886, tome XXI, p. 283. — Ferner selbe Zeitschrift 1888, tome XXVII, p. 93.

eine Kohlenplatte liegt am Boden des Gefässes auf, während die andere frei über ihr schwebt. Die untere Platte ist mit einer Schicht Zinnfeilspäne bedeckt, während die andere Elektrode mit einer porösen Umhüllung versehen ist. Als Elektrolyt dient Chromchlorür $Cr^2 Cl^6$. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich kein Strom in der Zelle; sobald dieselbe aber erwärmt wird, entsteht eine Potentialdifferenz. Die Reactionen in der Zelle sollen in folgender Weise vor sich gehen: Das Chromchlorür zersetzt sich in Folge seiner Erwärmung, in Gegenwart des Zinns zu Chlor und Chromchlorid. Das Chlor verbindet sich mit dem Zinn und diese Reaction bringt zwischen dem Zinn und der oberen Kohlenplatte einen elektrischen Strom hervor. Nachdem das Gefäss continuirlich erwärmt wird, findet auch eine stetige Stromentwicklung statt, welche so lange andauert, bis nicht alles Zinn in Protochlorür verwandelt ist. Sowie die Zelle erschöpft ist, wird mit der Erwärmung inne gehalten. In dem Maasse, als sich die Flüssigkeit abkühlt, wirken das Protochlorür des Zinns und das Protochlorür des Chroms aufeinander ein; das erstere wird zersetzt und es bilden sich Chromchlorür und metallisches Zink als Niederschlag. Das letztere fällt in Folge seiner Schwere auf die untere Kohlenplatte (die Ableitungselektrode), der ursprüngliche Zustand stellt sich wieder her und so kann mit neuer Erwärmung begonnen werden.

Thermoelement von Kendall. In ganz merkwürdiger Weise soll im nachfolgenden Elemente eine Umwandlung der Wärme in Elektricität erzielt werden. Die von Sainte Claire-Deville und Troost im Jahre 1863 nachgewiesene Durchlässigkeit von Platinplatten für Wasserstoff bei hohen Temperaturen hatte im Jahre 1884 den englischen Chemiker J. A. Kendall veranlasst, ein Element zu construiren, das aus zwei Platinelektroden bestand, zwischen welchen sich ein Chlor, Brom-,

Jod- oder Fluorsalz als Elektrolyt befand. Das Ganze wurde erhitzt, so dass das Salz ins Schmelzen gerieth und wurde sodann ein Wasserstoffgasstrom auf eines der glühenden Platinbleche geleitet. Durch die Absorption des Wasserstoffes entsteht zwischen den beiden Platinelektroden eine Potentialdifferenz. Kendall hat seinen Apparat, nicht wie so viele seiner Vorgänger, bloss auf dem Papiere ausgeführt, sondern thatsächlich sorgfältig durchconstruirt. Ein im Jahre 1885 in London ausgestelltes Element bestand aus zwei Platinröhren, von welchen die eine in die andere eintauchte; zwischen beiden befand sich geschmolzenes Glas. Der Wasserstoff wurde in die innere Röhre eingeführt. Kendall behauptete damals, die zur Erhitzung des Elementes aufgewendete Kohle sei im Vergleiche zu der daraus entwickelten elektrischen Energie eine geringfügige Menge. Ueber genaue Messungen und praktische Anwendungen des Apparates ist nichts bekannt, obwohl man seinerzeit vorschlug, denselben zur elektrischen Beleuchtung isolirter Anlagen zu verwenden.

Die „hydroelektrische Maschine". Es mag schliesslich nicht uninteressant sein, eines alten Versuches, aus Wärme, respective aus Dampf Elektricität herzustellen, zu gedenken. W. G. Armstrong hatte im Jahre 1842 vorgeschlagen, aus einem Dampfkessel eine Elektricitätsquelle zu machen.[1]) Seine erste „hydroelektrische Maschine" bestand aus einem cylindrischen Kessel von 1·20 *m* Länge und 0·17 *m* Durchmesser, der auf einem Heizroste ruhte. Der ganze Apparat war mittelst Glasfüssen von der Erde isolirt. Mit dem Kessel stand ein Reservoir in Verbindung, in welchen etwas Dampf zu Tropfen condensirt werden sollte, die dazu bestimmt waren, vom ausströmenden Dampf mitgerissen zu werden und so die Reibung

[1]) Annales de Chimie et de Physique, 1843, 3. série, tome VII, p. 415.

an den Ausströmungsöffnungen zu vermehren. Der Dampf strömte vom Reservoir aus mehreren Hähnen aus, welche in pfropfenförmige Stücke harten Holzes ausliefen. Ein solcher Apparat wies trotz seiner Unvollkommenheit schon bedeutende Resultate auf. „Jeder Dampfstrahl des Apparates" — heisst es in einem zeitgenössischen Berichte — „liefert so viel Elektricität wie eine gute elektrische (Influenz-) Maschine von gewöhnlichen Dimensionen. Welch enorme Elektricitätsmenge könnte man mit einem Locomotivkessel hervorbringen, der leichtlich hundert solche Strahlen speisen könnte! Und es sollte bloss die Reibung des Dampfes in den Hähnen sein, welche solch bedeutende Elektricitätsmengen hervorzubringen vermag? . . . ."

Letzteren Zweifel behob Faraday[1]) durch eingehende Untersuchungen, in welchen er feststellte, dass die Elektricitätsentwickelung in obigem Apparate weder mit der Luftelektricität, noch aber mit der Verdampfung etwas zu schaffen habe, sondern von der Reibung des Wasser- und Dampfgemisches an den Ausströmungsöffnungen herrühre.

Mittlerweile hatte Armstrong eine „hydroelektrische Maschine" von grösseren Dimensionen fertiggestellt, welche vor allem eine bessere Heizvorrichtung aufwies. Der Dampf strömte aus 46 Hähnen aus, welche wieder in Holzstücke mit 4 *mm* Bohrung ausliefen. Der ausströmende Dampf wurde gegen Metallspitzen geleitet, die mit der Erde in Verbindung standen, der Apparat selbst war von derselben isolirt. Die Leistungen der Maschine waren ziemlich bedeutende. Man erzielte mit ihr Funkenstrecken bis 60 *cm* Länge; zur Ladung von Leydener Flaschen verwendet, leistete sie das Vierzigfache der grössten Influenzmaschinen. Am merk-

[1]) Philosophical Transactions of the Royal Society of London, part I, 1843.

würdigsten aber erschien es, dass der Apparat einen kräftigen Gleichstrom hervorbrachte, der zur Wasserzersetzung, Galvanoplastik und anderen elektrochemischen Actionen verwendet wurde, energische Inductionswirkungen ausübte und überhaupt alle Eigenschaften eines mit einer Volta'schen Batterie erzeugten Stromes aufwies.

VII.

Umwandlung chemischer Energie in elektrische.

Zink als Energieumwandler. Wir haben schon früher des Vorschlages von Nernst gedacht, die chemische Energie der Steinkohle in andersartige chemische Energie zu transformiren. Man würde z. B. ein Zinksalz durch Kohle reduciren, und das hierbei gewonnene metallische Zink als Elektrode in einem Volta'schen Elemente anwenden.

Reed hat sich mit dieser Idee eingehend befasst und wir geben seine Ausführungen[1]) in Folgendem wieder:

„Der erste Schritt bei diesem Verfahren ist, Kohle mit Zinkoxyd in einer geschlossenen Retorte zusammen zu mischen. Zinkoxyd besitzt wenig verwerthbare, moleculare potentielle Energie, jedoch viel weniger als metallisches Zink. Wir wenden an die Retorte eine von einer äusseren Quelle abgeleitete genügende Wärmemenge an, um das Gemisch auf ungefähr 1100 ° C. zu bringen. Bei dieser Temperatur vermag Kohlenstoff aus dem Zinkoxyd Sauerstoff aufzunehmen, indem er eine theilweise Verbrennung durchmacht, wobei ein Theil seiner Energie direkt auf das Zink übertragen wird.

[1]) Reed: „The transformation of the energy of carbon into other available forms". The Electrical World, 1896, vol. XXVIII, p. 44.

„Wir haben dann:

$$Zn\,O + C = Zn\,CO.$$

„Die Producte dieser Reaction, *Zn* und *CO* enthalten je 85.000 und 67.000 Einheiten moleculärer Energie, während das ursprüngliche *C* deren 97.000 enthält. Es müssen daher von aussen her 55.000 Einheiten absorbirt worden sein. Von den im Kohlenstoff enthaltenen 97.000 wurden 30.000 auf das Zink übertragen, während die im *CO* verbleibenden 67.000 Einheiten für eine weitere Reaction nicht mehr verwerthet werden können. Wir haben daher von den im Kohlenstoff enthaltenen 97.000 Einheiten 30.000 auf das Zink übertragen, was uns ungefähr 31% als Maximalnutzeffect für das erste Stadium des Verfahrens ergiebt. Das nachfolgende Stadium wird gebildet durch die Wiederoxydirung des Zinkes bei Anwesenheit eines Elektrolyten und bei Entwickelung elektrischer Energie im galvanischen Element.

„Wenn wir nun den Nutzeffect des Zinkes als Energieumwandler betrachten, ohne hierbei die Arbeits- und Materialkosten in Berücksichtigung zu ziehen, so dürfte derselbe in der Praxis, wohl nicht höher als mit 2% zu schätzen sein.

„Die Kohlenmenge, welche in der Praxis zur Reduction von 1 Pfund Zink aus seinen Erzen erforderlich ist, beträgt:

Rösten	0·34 Pfund
Reduction	1·25 „
Brennstoff (äussere Wärme) .	5·00 „
	6·59 Pfund

„Dies ergäbe für die Reduction von 1 Pfund Zink einen Aufwand von ungefähr 48.000 Wärmeeinheiten. Das reducirte Zink nimmt hiervon bloss 1300 Einheiten auf, welche (vorausgesetzt, dass sie sämmtlich im galvanischen Elemente verwerthbar wären) folgenden Nutzeffect für die Energieumwandlung ergäben:

$$\frac{1300}{48.000} = 2{\cdot}6\,\%.$$

„Aber mit der Ueberführung des Zinkerzes in Metallform ist der Energieumwandlungsprocess beiweitem nicht beendet. Das Metall muss noch umgeschmolzen, gehärtet, gewalzt, amalgamirt und im galvanischen Element untergebracht werden. Die mechanische Präparation birgt einen Verlust von 5% des Rohmateriales in sich. Bis es in elektrische Energie umgewandelt wird, bleibt beinahe nichts von seinem activen Werthe übrig. Wenn z. B. das Zink nicht gehörig amalgamirt ist, können durch locale Einwirkungen 50 bis 90% seines activen Werthes verloren gehen. Man kann mit Sicherheit annehmen, dass in den gegenwärtigen Primärelementen wenigstens 50% der im Zink verfügbaren Energie nutzloser Weise verloren gehen. Wenn wir diese Ziffer als ungefähr correct annehmen, reducirt sich der endliche Nutzeffect des Zinkes, wenn wir dasselbe als Energieumwandler betrachten, auf 1·3%.

„Wenn Zink und atmosphärischer Sauerstoff die alleinigen Substanzen wären, die zur Oxydation des Zinkes erforderlich sind, dann würde der Nutzeffect dieser Combination mit 100% begrenzt sein. Doch steht uns kein Mittel zu Gebote, Zink direkt, durch atmosphärischen Sauerstoff, derart zu oxydiren, dass aus dieser Reaction freie elektrische Energie erhalten werden könnte. Zink hat bei niederen Temperaturen etwas mehr Affinität für Sauerstoff, als Kohle solche besitzt. Wir können die im Zink enthaltene Energie nur so in elektrische Energie umwandeln, dass wir, anstatt seine Affinität für Sauerstoff zu benützen, seine Affinität für andere Substanzen, mit welchen es Salze bildet, zu verwerthen suchen. Das Zink geht solche Reactionen auch bei niederen Temperaturen leicht ein und entwickelt hierbei mehr Energie, als solche von direkter Oxydation erhalten werden könnte. Leider

hat Kohlenstoff keine ähnlichen Affinitäten und formirt keine Veränderungen, respective Salze.

„Die Bildungswärme beträgt in nachfolgenden Lösungen:

Für Zinkoxyd, $Zn + O = Zn\,O$ . . . . 83.000 Einh.
„ Zinksulfat, $Zn + O + SO_3 = Zn\,SO_4$. 108.000 „
„ Zinkchlorid, $Zn + Cl_2 = Zn\,Cl_2$ . . 113.000 „

„Leider aber sind die Producte aus diesen Reactionen, die Zinksalze $Zn\,SO_4$, $Zn\,Cl_2$ u. s. w. nicht die ursprüngliche Umwandlungssubstanz $Zn\,O$, und können sie nicht wieder auf metallisches Zink reducirt werden, ausser man gäbe hiefür bedeutend mehr Energie aus, als bei Reducirung auf $Zn\,O$ erforderlich war. Aus diesem Grunde hat man es bis jetzt noch immer vorgezogen, diese Producte wegzuwerfen, als sie aufs neue zu reduciren.

„Ein anderer bedeutender Verlust im Zinkelement besteht darin, dass beim Wegwerfen der Nebenproducte nicht etwa bloss werthloser atmosphärischer Sauerstoff, sondern auch die zur Oxydation verwendeten werthvollen Substanzen, als SO_4, Cl u. s. w. verloren gehen.

„Der Process, welcher bei Anwendung des Zinkes als Umwandlungssubstanz vor sich geht, ist daher kein vollkommener oder cyklischer Process, weil die Umwandlungssubstanz niemals wieder in den früheren Zustand zurückkehrt. Er ist viel mehr ein Materienumwandlungs- als ein Energieumwandlungsprocess zu nennen.

„Die Einwände gegen das Verhalten des Zinks als eine Umwandlungssubstanz lehren uns, was wir beim Suchen nach einer idealen Umwandlungssubstanz zu vermeiden und zu erreichen haben. Sie zeigen uns ferner, dass wir wenig Aussicht auf Verbesserung des Verfahrens haben, so lange wir Zink oder ein ähnliches Metall als Umwandler anwenden wollen. Wir mögen sogar einen Schritt weiter gehen und sagen, dass eine radicale Ver-

besserung dieser Methoden so lange nicht möglich sein wird, so lange wir die Umwandlungssubstanz zugleich als eine Elektrode des Elementes benützen."[1])

„Ein galvanisches Element" — sagt Reed weiter — „sollte wie jeder andere praktisch verwendbare Apparat seinen mechanischen Bau unverändert erhalten können. Selbst wenn es uns gelänge, in dem gewöhnlichen galvanischen Element anstatt Zink eine Elektrode aus Kohle verwenden zu können, würde dies kein wesentliches Ersparniss bedeuten, denn Kohle, in handliche mechanische Formen gebracht, ist beinahe so theuer wie Zink von selber Form. Wird das galvanische Element als ein Umformer von Energie angenommen, so liegt sein hauptsächlichstes Gebrechen in dem Umstande, dass es nur dann eine Wirkung auszuüben im Stande ist, wenn es zu gleicher Zeit seinen eigenen mechanischen Bau zerstört, dessen Wiederherstellung theurer zu stehen kommt als die Materialien, aus welchen er besteht.

„Was würde man von der industriellen Nützlichkeit einer Dampfmaschine sagen, welche ihre Energie nur durch Oxydation ihrer Kolbenstangen entwickeln könnte, oder was hielte man von einem Dampfkessel, der nur so viel Energie abgeben könnte, als durch das Rosten seiner Röhren entwickelt wird; endlich, was taugte eine Dynamomaschine, die nur im Falle des Verbrennens ihres Comutators oder ihrer Bürsten Strom liefern könnte?

„Und doch sind es ähnliche Vorgänge, welche in allen galvanischen Elementen statthaben. Die einzige Energie, welche von ihnen entwickelt werden kann, rührt von der mechanischen Zerstörung des Elementes her. Dieser Umstand bildet für die Umformung der Energie eine bedeutend grössere

[1]) Anmerkung der „Zeitschrift für Elektrochemie": „Wir weisen darauf hin, dass Borchers schon in seiner ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand im Jahre 1894 Kohle als Anodensubstanz durchaus verworfen hat."

Schwierigkeit als jede andere, welche sich aus der Geringfügigkeit des gegenwärtigen Nutzeffectes der Umformung ergiebt.

„Immerhin ist das galvanische Element das einzig bekannte Instrument, durch welches chemische potentielle Energie direct in dynamoelektrische umgewandelt werden kann, und giebt es keine theoretische Begrenzung seines möglichen Nutzeffectes.

„Das ideale Element sollte aus zwei unzerstörbaren, oder wenigstens ziemlich beständigen, festen Leitern bestehen, welche mit einem flüssigen Elektrolyt in Berührung sind. Das Elektrolyt soll aus zwei Lösungen bestehen, getrennt voneinander durch eine poröse Wand, durch welche die eine Lösung fliesst. Jede der beiden Lösungen soll ein chemisches Reagens enthalten, welches sich mit dem anderen bei Berührung der Flüssigkeiten in exothermischer Reaction verbinden kann.

Reed's Vorschlag zu einer Energieumwandlung. Reed sagt nun weiter: „Die als Umwandler dienende, respective die arbeitverrichtende Substanz sollte die Fähigkeit haben, bei den niedrigst möglichen Temperaturen derart auf Kohle einzuwirken, dass bei diesem Processe wenig Energie absorbirt oder frei werde, und dass hierbei eine unbeständige Verbindung gebildet werde, die sich leicht zu CO_2 oxydiren liesse. Die Umwandlungssubstanz sollte auch die Fähigkeit haben, sich bei möglichst niederer Temperatur, ohne Energieentwickelung oder -Absorption, mit dem Luftsauerstoff zu einer unbeständigen Sauerstoffverbindung zu combiniren. Diese zwei Verbindungen der Umwandlungssubstanz einerseits mit Kohlenstoff und andererseits mit Sauerstoff sollten nun die activen chemischen Reagentien des Elementes bilden, und zwar so, dass sich beide bei Bildung von CO_2 durch den kalten Elektrolyten hindurch vereinigen, bei welcher Gelegenheit die ursprüngliche Umwandlungssubstanz in freiem Zu-

stande als Niederschlag abgeschieden wird. Der Apparat wäre auf solche Weise zu construiren, dass auf continuirlichem Wege das erschöpfte Elektrolyt fortgeschafft und neues regenerirtes herbeigeschafft wird.

„Eine Folge ähnlicher Reactionen könnte durch die nachstehenden Gleichungen ausgedrückt werden, wobei T ein Verbindungsäquivalent der Umwandlungssubstanz, C ein Kohlenäquivalent und O ein Luftsauerstoffäquivalent bedeuten:

(1) $T + O = TO$
(2) $C + T = CT$
(3) $2\,TO + CT = CO_2 + 2\,T.$

Die Reagentien TO und CT sind die activen Substanzen, welche sich im Element vereinigen. Gleichung (3) stellt den Vorgang bei Entladung des Elementes dar, deren Producte CO_2 und T sind. CO_2 ist identisch mit dem Producte aus der Verbrennung von Kohle in freier Luft und wird weggeschafft, während T, die regenerirte Umwandlungssubstanz, weiter benützt werden kann.

„Wie man sieht, sind die bei diesen Reactionen benützten Substanzen Kohle, atmosphärischer Sauerstoff und die Umwandlungssubstanz. Die Producte aus denselben sind Kohlendioxyd und die regenerirte Umwandlungssubstanz.[1]) Es wirft sich nun die Frage auf, ob eine diesen idealen Anforderungen entsprechende Umwandlungssubstanz gefunden werden könnte. Es giebt deren mehrere, und es ist merkwürdig, dass diese Substanzen keineswegs hoch elektropositive Metalle, wie Zink, Eisen, Magnesium u. s. w., sondern gar keine Metalle sind. Sie sind nichtmetallische Substanzen in dem Sinne, dass sie in keinem Stadium ihres Kreislaufes chemischer Veränderungen in metallischen Zustand kommen. Zumeist erhält man die besten Resultate,

[1]) Hierzu bemerkt die „Zeitschrift für Elektrochemie": „Ging nicht Borchers im Jahre 1894 von ganz den gleichen Grundsätzen

wenn man die in (1), (2) und (3) niedergelegten Formeln nicht genau befolgt, sondern denselben indirekt durch eine äquivalente Reihe von Reactionen nahe zu kommen sucht.

„Nehmen wir an, unsere Umwandlungssubstanz bestehe aus Schwefel und Wasser; als Brennstoff diene Kohle und als oxydirendes Mittel Luftsauerstoff. Der Beginn des Processes besteht in der Verbrennung von Schwefel in Luft bei Erzeugung von Schwefeldioxyd SO_2 und Entwickelung von 71.000 Wärmeeinheiten.

$$(4)\quad S + O_4 = SO_2 + 71.000$$

„Das bei dieser Reaction gebildete SO_2 wird durch Wasser geleitet, welches es absorbirt und so den oxydirenden Elektrolyten bildet. Zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit kann etwas Schwefelsäure hinzugefügt werden.

„Die bei der Verbrennung des Schwefels entwickelte Wärme wird (Fig. 64) auf die Retorte R übertragen. Bei der Oeffnung T' wird Kohle F eingeworfen, der Schwefel I wird bei T eingeführt, während man auf einen Steinhaufen J bei T' Wasser tropfen lässt. Dabei wird unter Zutritt von

---

aus? Statt Kohlenstoff benützte er Kohlenoxyd. Nennen wir also das von Borchers als Umwandler benützte Kupferoxydulsalz ebenfalls T, so würden sich jene Versuche durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

$$(1)\quad T + O = TO$$
$$(2)\quad CO + T = COT$$
$$(3)\quad COT + TO = CO_4 + 2T.$$

„Wir sehen ferner aus Zahlen, die in der obigen Uebersetzung gleich folgen werden, wie Reed zu fast derselben mangelhaften Energieausbeute kommt wie seinerzeit Borchers. Der Grund ist einfach der, dass Reed jetzt denselben Fehler begeht, wie seinerzeit Borchers: Er lässt die Reagentien seiner Vorgänge (1) und (2), nämlich die aus der Umwandlungssubstanz mit Kohlenstoff, beziehungsweise Sauerstoff entstandenen Verbindungen TC und TO durch eine poröse Scheidewand, also durch ein Sieb, einfach zusammenfliessen. Das ist aber ein principieller Fehler in der Construction solcher Elemente. Borchers hat denselben längst erkannt und zu beseitigen gesucht — mit welchem Erfolge, werden seine in nächster Zeit zu erwartenden Veröffentlichungen ja zeigen."

bei G einströmender Luft Schwefel verbrannt, das gebildete SO_2 entweicht bei S. Die bei der Verbrennung des Schwefels entwickelte Wärme erhitzt die Kohle F bis zur Rothglut; der Schwefel in I zieht in Dämpfen über die erhitzte Kohle und bildet Schwefelkohlenstoff nach folgender Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix} 97.000 + 142.000 + 19.000 = 258.000 \\ C + S_2 + Wärme = CS_2 \end{matrix}\right\}$$

„Der Kohlenstoff enthält in Beziehung auf Sauerstoff 142.000 Einheiten molecularer potentieller

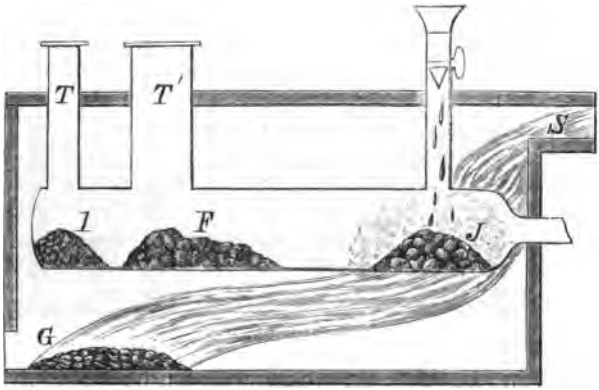


Fig. 64.

Energie, das gebildete CS_2 deren 258.000. Es müssen daher in dieser Reaction 19.000 Wärmeeinheiten von aussen her absorbirt worden sein.

„Die CS_2-Dämpfe kommen nun zunächst bei den heissen Steinen J mit den Wasserdämpfen in Berührung, und es findet hier bei Absorption von 14.000 Einheiten äusserer Wärme eine Doppelumsetzung statt, wobei Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd gebildet werden, wie folgt:

$$\left\{\begin{matrix} 28.000 \\ 5CS_2 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} 0 \\ 2H_2O \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} 14.000 \\ Wärme \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 272.000 \\ 2H_2S \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} 0 \\ CO_2 \end{matrix}\right\}$$

„Die Endproducte H_2S und CO_2 entweichen bei A. Der Schwefelwasserstoff kann in Wasser absorbirt werden, das hierdurch zum reducirt wirkenden Elektrolyt wird, oder es kann auch in gasförmigem Zustande angewendet werden.

Wir haben nun an Energie ausgegeben:

3 Aequivalente $S = 3 \times 71.000$	213.000
1 Aequivalent C	97.000
Zusammen	310.000
Wir haben in H_2S übergeführt	272.000
Wärmeverlust im Ofen	38.000

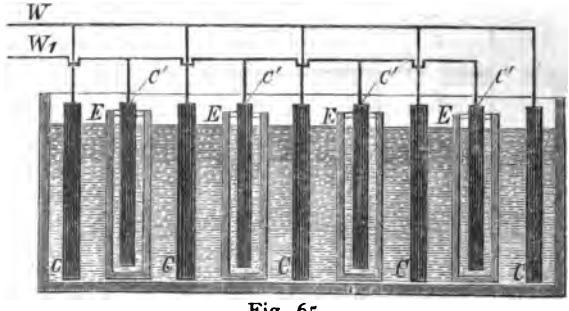


Fig. 65.

„Wir haben nun noch SO_2 und H_2S auf eine solche Weise zusammenzubringen, dass hierbei elektrische Energie entwickelt werde und die Umwandlungssubstanzen, Schwefel und Wasser regenerirt werden. In der bekannten Reaction zwischen SO_2 H_2S in gasförmigem Zustande haben wir ein schönes Beispiel spontaner Verbrennung bei niederen Temperaturen. Siehe folgende Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix}270.000\\ 2\,H_2S\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}0\\ SO_2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}0\\ 2\,H_2O\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}213.060\\ 3\,S\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}59.000\\ \text{Wärme- od. elektr. Energie}\end{matrix}\right\}$$

„Unsere Endproducte sind die ursprünglichen zwei Molecüle Wasser und drei Molecüle Schwefel, welche als Umwandlungssubstanzen gedient hatten. Die einzige Function dieser Substanzen bestand

darin, von den in einem Kohlenstoffatom enthaltenen 97.000 Energieeinheiten 59.000 Einheiten aufzunehmen und dieselben in einer Reaction (die bei niederer Temperatur, selbst in einer kalten Lösung, stattfindet), entweder in Form von Wärme, oder in Form elektrischer Energie wieder abzuliefern.

„Apparate, in welchen diese Schlussreactionen stattfinden können, sind in Fig. 65 und 66 veranschaulicht. In Fig. 65 sind die Kohlenelektroden *C* in Berührung mit einer der Lösungen, entweder mit SO_2 oder H_2S, während die Kohlenelektrode *C'* sich in der anderen Lösung befindet. Die zwei

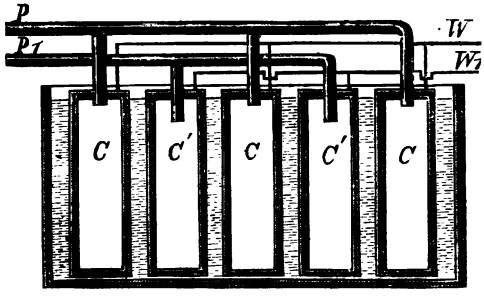


Fig. 66.

Lösungen sind durch poröse Zellen *E* voneinander getrennt.

„In Fig. 66 können SO_2 und H_2S in gasförmigem Zustande, unter Druck, eingeführt werden. Ein Gas wird durch die Rohre *P P*¹ in hohle Kohlenelektroden gedrückt, das andere Gas geht in die ebenfalls hohlen Kohlenelektroden *C'*, die sowie *C* in verdünnte Schwefelsäure eintauchen. *W* und *W'* sind die stromführenden Leitungen. Der Druck soll stark genug sein, um die Gase durch die Poren der Elektroden hindurch in den Elektrolyten zu pressen, in welchem sie sich lösen. Der regenerirte Schwefel fällt als weisser Niederschlag zu Boden und kann durch Filtration oder Decantation abgeführt werden.

„Unsere Energiebilanz steht nun folgendermaassen:

Ausgegeben 1 Atom Kohlenstoff	97.000	
„ 3 Atome Schwefel	213.000	
Regenerirt 3 Atome Schwefel .		213.000
Wärmeverlust im Ofen		38.000
In elektr. Energie umgewandelt		59.000
	310.000	310.000

„Die regenerirten 3 Schwefelatome heben sich mit den verbrauchten 3 Schwefelatomen auf und können aus der Rechnung fortfallen. Es bleibt als reine Transaction die Ausgabe von 1 Atom Kohlenstoff und Umwandlung von 59.000 Einheiten in elektrische Energie, d. h. ein maximaler Nutzeffect:

$$E = \frac{59.000}{97.000} = 61\,\%.$$

„Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Schlussreaction, nämlich die Umwandlung in elektrische Energie ohne Verlust stattfände. Obwohl dies eine theoretische Möglichkeit ist, kann es in der Praxis nicht durchgeführt werden. Die theoretische EMK des Elementes wäre:

$$\frac{59.000}{4 \times 23.260} = 0{\cdot}63 \text{ Volt.}$$

„Die bis jetzt erreichte höchste EMK war 0·36 Volt, was einem Nutzeffect von $61 \cdot \frac{0{\cdot}36}{0{\cdot}63} = 35\,\%$ gleichkäme

„Bei der Verbrennung geht Kohle aus festem Zustand in gasförmigem über. Wenn wir die Verbrennungswärme von Kohle mit 97.000 Einheiten in Rechnung gebracht haben, so ist die zur Zustandsänderung nothwendige Wärme bereits hierin inbegriffen. Ebenso ist in den vom Schwefel entwickelten 71.000 Wärmeeinheiten die zur Ueberführung in den gasförmigen Zustand nothwendige Wärme mit eingerechnet. Die zwei Wassermolecüle, welche in flüssigem Zustande in die Reaction eintreten, bringen

keine moleculare Energie mit sich, und müssen für ihre Ueberführung in Dampfform 19.200 Einheiten von aussen her dem Ofen zugeführt werden. Diese Energie wird wohl wieder frei, wenn $H_2 S$ und $S O_2$ bei ihrer Lösung im Wasser flüssig werden, doch kann sie in dem in Fig. 65 dargestellten Apparate nicht nutzbar gemacht werden, da die Gase in die Lösung eingeführt werden, bevor sie in den Apparat kommen. Ob diese Energie in dem Apparate Fig. 66 nutzbar gemacht werden könnte, kann jetzt noch nicht gesagt werden. Diese 19.200 Verdampfungs-Wärmeeinheiten könnten eventuell aus den im Ofen verloren gehenden 38.000 Einheiten bestritten werden."

Hiermit schliessen wir Reed's Ausführungen.

Cyklische Energieumwandlung. Wir haben vorhin von der Reduction von Metallsalzen durch Kohle gesprochen und hierbei vorausgesetzt, dass das gewonnene Metall später in einem Volta-Elemente als Elektrode Verwendung fände. Es könnte aber auch ausführbar erscheinen, die Reduction in einem Volta-Element selbst zu bewerkstelligen, das abgeschiedene und als Elektrode dienende Metall behufs Abgabe elektrischer Energie zu oxydiren und das entstehende Oxyd sofort wieder für eine neue Reaction brauchbar zu machen, gewissermaassen einen Kreislauf herzustellen. Edison soll sich denselben folgendermaassen gedacht haben:[1])

„Ein eisernes, am besten unten kugeliges, cylindrisches Gefäss steht vertical aufrecht und mit seiner unteren Hälfte in einem Glühofen. In diese Retorte wird irgend eine chemische Verbindung gebracht, etwa ein Oxyd oder Salz, nehmen wir an: Eisenoxyd. Auf den eisernen Cylinder wird ein Deckel luftdicht aufgeschraubt, der innen in den Cylinder herabhängend, einen Kohlencylinder trägt, aus einer Masse von Coaks- und Kohlenpulver

[1]) Zeitschrift für Elektrotechnik, 1893, XI. Jahrg., p. 301.

durch Pressen und Brennen hergestellt, ähnlich wie die zu den Bunsen-Elementen verwendeten Kohlen. Die Kohle steht mit dem Deckel in metallischer leitender Verbindung und trägt den einen elektrischen Leitungsdraht, während sich der andere an der Retorte aussen anschliesst. Ferner trägt der Deckel noch einen Stutzen, der dem Saugrohr eines Exhaustors als Anschluss dient. Der Vorgang ist nun folgender: Wird die Retorte und das darin enthaltene Eisenoxyd und der Kohlenstab heftig erhitzt, so greift die zunächst noch in der Retorte befindliche Luft die Kohle an, bildet Kohlenoxydgas, welches das Eisenoxyd kräftig reducirt, in metallisches Eisen verwandelt und dabei selbst zu Kohlensäure wird. Diese zerlegt sich aber an der glühenden Kohle in Kohlenoxyd, dieses reducirt wieder Eisen, was so lange fortdauert, als noch Kohle und Metalloxyd vorhanden sind. Dabei soll nun das reducirte Metall, theils die Retorte, theils den Kohlenstab berührend, zwischen den als Anoden wirkenden genannten Theilen einen kräftigen Strom entwickeln. Die überschüssige Kohlensäure wird durch den Exhaustor entfernt."

Eine ähnliche Anordnung wird von P. Schoop,[1]) und zwar bei Verwendung von Bleioxyd angegeben. Das bei der Endreaction gebildete metallische Blei oxydirt bei der Schmelztemperatur des Bleioxyds schon ziemlich rasch an der Luft, und meint Schoop, die Anordnung liesse sich so treffen, dass das reducirte Blei immer wieder Sauerstoff von der Luft aufnehmen und daher von neuem wieder zur Oxydation der Kohle dienen könnte. „Ein Gefäss ist durch eine Zwischenwand aus Eisen, welche unten nicht ganz auf den Boden desselben reicht, in zwei Abtheilungen getrennt. In der kleineren Abtheilung ist die Kohlenelektrode enthalten, umgeben von Bleioxyd. Das sich

[1]) Schoop: Die Primärelemente. Halle 1895. Abschnitt VI, p 98.

am Eisen abscheidende Blei sinkt, weil specifisch schwerer als das Bleioxyd, zu Boden und fliesst in die andere Abtheilung, wo es sich in dem Maasse anhäuft, als frisches Oxyd zur Kohle zugesetzt wird. In der weiteren Abtheilung kann dann das Blei durch Einblasen eines Luftstromes oxydirt und die oben schwimmende Bleiglätte continuirlich in die schmälere Abtheilung überführt werden. Dies könnte leicht automatisch bewirkt werden."

Im Anhange an diesen Apparat beschreibt Schoop noch einen anderen, bei welchem die Scheidewand aus poröser Magnesia besteht, während sich in einer Abtheilung eine Eisenelektrode in geschmolzenem Bleioxyd, und in der anderen eine Kohlenelektrode, umgeben von einer geschmolzenen Mischung von Pottasche und Soda befindet. Hierbei sagt Schoop: „Nun werden diese oder ähnliche Combinationen mit Bleioxyd wohl nie eine praktische Bedeutung erlangen, weil die zur Verwendung disponible Kohle nicht reinen Kohlenstoff darstellt, sondern immer ziemliche Mengen mineralischer Bestandtheile enthält. Diese verunreinigen das Bleioxyd und machen es sehr rasch untauglich als Elektrolyt, so dass eine chemische Reinigung der benützten Bleiglätte nothwendig würde, die voraussichtlich mit zu grossen Kosten verknüpft wäre."

Bisher war nur von Luftsauerstoff als Regenerator die Rede. In Arsonval's Element sollen nebst Luftsauerstoff auch Kohlengase als Regeneratoren einer der Elektroden verwendet werden. Der Apparat besteht aus einem eisernen Gefäss, das im Inneren mit irgend einer refractären und isolirenden Substanz belegt ist. In diesem Gefäss wird ein Metall, sagen wir Antimonium, ins Schmelzen gebracht. Durch ein Gebläse wird in das schmelzflüssige Metall, welches die negative Elektrode bildet, Luft eingetrieben, so dass sich an der Oberfläche des flüssigen Metalles eine schwim-

mende Oxydschicht bildet, welche die positive Elektrode vorstellt. Zur Reduction des Metalloxydes kann unter anderem auch irgend ein Kohlengas dienen, welches unter Druck in den Apparat eintritt.[1])

J. W. Swan[2]) hat im Jahre 1894 mehrere Versuche mit Chlorgas angestellt, das aber nicht als Regenerator einer der Elektroden, sondern als Regenerator des Elektrolyten angewendet wurde. In allen seinen Experimenten bediente er sich der nämlichen Elektroden, d. i. schmelzflüssiges Blei als positive und Kohle als negative Elektrode. Der Elektrolyt war eine schmelzflüssige Mischung von *K Cl, Na Cl* und in einem einzigen Experimente $Pb\,Cl_2$. Als Depolarisator kam bei allen Versuchen Chlorgas in Verwendung, welches auf die an der Kohlenelektrode entstehenden elektrolytischen Producte einwirken sollte. Die Kohlenelektrode war entweder eine poröse Zelle oder ein hohler Cylinder, in welchen das Chlorgas gedrückt wurde. Am besten erwies sich eine Anordnung, bei welcher die Kohlenelektrode in schneller Aufeinanderfolge abwechselnd der Einwirkung des Gases oder des Elektrolyten ausgesetzt wurde. Im Verlaufe der elektrolytischen Wirkung bildet sich aus Blei Chlorblei, während metallisches Blei an der Kohlenelektrode abgeschieden wird, das aber durch die Einwirkung des Chlorgases sofort wieder zu Chlorblei umgewandelt wird. Die aus der Verbindung von *Pb* und Cl_2 resultirende theoretsiche EMK ist 1·7942 Volt, während bei den Versuchen im Maxi-

[1]) Französisches Patent Nr. 152.348. Système de pile chimique par combustion directe du carbone, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène ou des hydrocarbures industriellement combustibles au moyen de l'oxygène ou de l'air atmosphérique, par le Dr. A. d'Arsonval. Paris, 28. novembre 1882.

[2]) Swan: „Some voltaic combinations with fused electrolytes and gaseous depolariser." Paper read before the Royal Society. The Electrician, 1894, vol. XXXIII, p. 127.

mum 1·40 Volt erreicht wurde. Der innere Widerstand der Zelle soll sehr gering sein.

Elektrische Energie aus der chemischen Verbindung von Gasen. Im Nachfolgenden geben wir in unverkürzter Form eine Abhandlung von E. Andreas, welche sich mit der Erzeugung elektrischer Energie in einer Art von Gasbatterie befasst. Andreas beschäftigte sich vor allem mit dem Borchers'schen Elemente, dessen Misserfolg er als erwiesen anzunehmen scheint. Er sagt:

„Der Hauptgrund, welcher den Fehler, respective Trugschluss der Borchers'schen Untersuchungen bedingte, war die Anwendung von Metallelektroden, da diese in Lösung gingen, während das in dem Kupferchlorür gelöste Kohlenoxydgas eine absolut indifferente Rolle spielte. Ich" — sagt Andreas weiter — „habe speciell über letzteres Element im Sommer 1895 genauere Untersuchungen angestellt, deren Resultate ich kurz erwähnen will. Zur Verwendung gelangten zwei durch eine Thonzelle getrennte Kohlenelektroden, als Elektrolyt wurde Kupferchlorür und Kupferchlorid genommen und Kohlenoxyd-, beziehungsweise Chlorgas eingeleitet. Nach Abgabe von 10 Ampère-Stunden bei 0·6 Volt Klemmenspannung und Verwendung von 250 cm^3 Kupferchlorürlösung gesättigt in Salzsäure, war das Kupferchlorür oxydirt, und die Strombildung ging rapid herunter, während das Kohlenoxydgas in keiner Beziehung daran betheiligt war, wie der genaue chemische quantitative und qualitative Nachweis ergab. Bei einem Versuche mit 1950 cm^3 in 100 cm^3 $Cu_2\,Cl_2$ gesättigter salzsaurer Lösung absorbirten Kohlenoxydgases waren nach 6 Stunden 10 cm^3 zu CO_2 oxydirt, 1430 cm^3 als CO-Gas ausgetrieben und 490 cm^3 noch gelöst. Eine Verwendung von Metallelektroden, Palladium, Platin, Nickel etc. ergab keine anderen Resultate, desgleichen konnte durch Erwärmung oder Abkühlung keine Oxydation des Kohlenoxydgases im

Element herbeigeführt werden. Interessant ist, dass der hierbei elektrometrisch erhaltene Temperaturcoëfficient genau mit dem aus der chemischen Wärmetönung nach Ostwald berechneten Werthe für die Combination Kupferchlorür-Kupferchlorid und freies Chlor übereinstimmt . . . ."

So weit Andreas über das Borchers'sche Element. Wir haben schon früher ausgeführt, dass neuere Mittheilungen Borchers' abzuwarten sind, bevor über sein Element endgiltig abgeurtheilt werden kann. Andreas bekennt sich übrigens auch als Anhänger der Lösung des Problems auf dem Wege der kalten Oxydation, weil hierbei die Energieausnutzung des Ausgangsmateriales eine wesentlich vollkommere sei, als auf dem der Verbrennung. Er betrachtet es jedoch als Hauptaufgabe, das in den jetzigen Elementen verwendete Metall als Lösungselektrode aus denselben zu verdrängen und durch Elektroden zu ersetzen, an denen eine Oxydation des Wasserstoffes, Kohlenoxydes etc. ohne Auflösung der Elektrode stattfinden kann. Dieses Bestreben führt ihn zu folgendem Raisonnement:

„Das erste Element mit Metallelektroden, die nicht in Lösung gehen, ist bisher das Grove'sche Gaselement, worin bekanntlich Wasserstoff und Sauerstoff getrennt den Elektroden zugeführt, von diesen aufgesaugt und dann unter Abgabe elektrischer Energie zu Wasser vereinigt werden. Für eine technische Verwendung zur Elektricitätserzeugung ist dieses Element aber wegen seines äusserst geringen Stromes absolut werthlos, deshalb habe ich versucht, ihm *eine andere Form* zu geben, und bin mit dieser auch zu ganz annehmbaren Resultaten gelangt.

„Ausgehend von der Annahme, dass bei dieser Art von Elementen, bei denen eine chemische Bindung der zu verwendenden Depolarisatoren an die Elektrode, oder den sie umgebenden Elektro-

lyten nicht stattfindet, sondern lediglich die physikalischen Verhältnisse von Bedeutung sind, handelte es sich meiner Meinung nach hauptsächlich darum, die Oberflächenberührung zwischen Elektrolyt, Elektrode und Depolarisator recht gross zu machen, und da die Bedingung bestand, dass Elektrode und Depolarisator nicht aus einander entstehen, wie z. B. bei Verwendung von Zink, so konnten für die Elektrode nur poröse Körper in Betracht kommen. Nimmt man nun ein Metalldrahtnetz, welches mit einer Ableitung versehen ist, und legt auf dasselbe einige mit einem Elektrolyt getränkte Fliesspapierscheiben, darauf wieder ein Metallnetz, so hat man eine Elementform, welche die gestellten Bedingungen erfüllt, wenn man auf die beiderseitigen Netze durch geeignete Anordnungen die Depolarisatoren einwirken lässt. Ich erhielt mit einer solchen Elementform, die nebenbei bemerkt, einen äusserst geringen inneren Widerstand besitzt, bestehend aus zwei Platindrahtnetzen zwischen Leuchtgas und Luft, Wasserstoff- und Sauerstoff- und endlich Wasserstoff- und Chlorgas, ziemlich bedeutende Ströme, im letzteren Falle bei Drucksteigerung auf ungefähr 3 Atmosphären 1 Ampère bei 1·5 Volt Klemmenspannung. Allerdings brauchte dies eine Element allein für 20 Mark Platinnetz, und das dürfte der Hinderungsgrund gegen eine praktische Anwendung sein. Aus diesem Grunde wendete ich mich fernerhin den Kohlenelektroden zu, wenn schon die Metallelek troden einige Vorzüge vor diesen besitzen."

„Wie oben erwähnt" — erzählt Andreas weiter — „gab die Combination Kupferchlorür-Kupferchlorid und freies Chlor unter Anwendung von Kohlenelektroden einen constanten Strom von 0·6 Ampère, so lange die Kupferchlorürlösung noch nicht vollkommen oxydirt war; es handelte sich also hier darum, diese Kupferchlorürlösung stets wieder in ihren status quo zurückzuführen, was

zwar durch Kohlenoxydgas nicht, dagegen durch Einleiten von *schwefliger Säure* sehr leicht zu erreichen war, während das *Chlor* durch Einpressen von *atmosphärischer Luft* gut ersetzt werden konnte. Dies wäre eine Form, um Elektricität auf chemischem Wege zu erzeugen, deren Rentabilität in der Praxis gar nicht einmal so ganz unwahrscheinlich ist, zumal wenn man berücksichtigt, dass die Anlagekosten und Unterhaltungsmaterialien sehr billig sind. Anders ist die Sache mit dem Grenzzustande. Das Endproduct wäre Schwefelsäure, gemischt mit Salzsäure und Kupferoxychlorid, und da ist der Kostenpunkt der Trennung dieses Gemisches in Rechnung zu ziehen. Gelingt es, dies Zwischenglied Kupferchlorür und -Chlorid zu umgehen, so wäre ein bedeutender Vortheil errungen, leider aber habe ich die Erfahrung gemacht, dass die rein chemische Depolarisation, also die mit vorheriger chemischer Bindung des Depolarisators an die Elektrode oder den Elektrolyt, der physikalisch-chemischen Depolarisation bei Entnahme starker Ströme bedeutend überlegen ist."

Andreas schliesst seine Ausführungen mit Folgendem: „Leitet man z. B. in verdünnte Schwefelsäure *schweflige Säure* einerseits und *Chlor*, respective *Sauerstoff* andererseits ein, und verwendet diese beiden Gemische an Kohlenelektroden zur Depolarisation, so ist diese viel weniger intensiv als bei der chemischen Bindung beider Gase an die Kupfersalzlösungen. Immerhin ist aber auch hier ein Erfolg möglich, wenn man, wie oben beim Platinnetze geschehen, höhere Drucke anwendet. So erhielt ich bei Verwendung zweier Kohlenrohre in verdünnter Schwefelsäure und Durchpressung von Chlor durch das eine, und schweflige Säure durch das andere 0·5 Volt Klemmenspannung bei 1 Ohm Widerstand. Hier wäre das Endproduct nur noch Schwefelsäure und Salzsäure, doch glaube ich bei Anwendung grösserer Elektroden (die

meinigen hatten nur 160*mm* Länge und 35*mm* Durchmesser) auch mit Luft noch zu praktisch besseren Resultaten zu gelangen, dann wäre das Endproduct nur noch Schwefelsäure, also direct technisch verwendbar . . . ."

Bucherer's Gaselement wird folgendermaassen beschrieben:[1]) „Es besteht aus einem (Fig. 67) schmiedeeisernen Gefäss *a*, welches die den Elek-

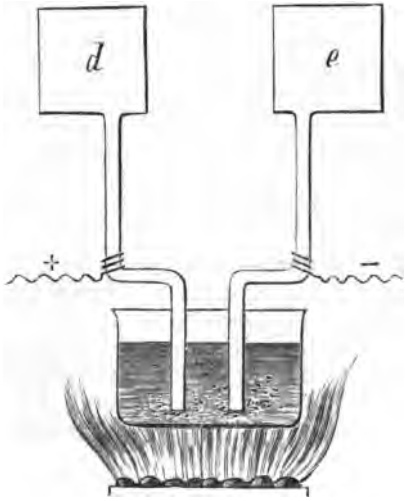


Fig. 67.

trolyten bildende geschmolzene Mischung von $Na_2 C O_3$ und $K_2 C O_3$ enthält. Es kann auch noch $Lt_2 C O_3$ verwendet werden. Die Elektroden sind hohl und bestehen wegen der grösseren Oberflächen am besten aus geschlossenen Röhren. Die Kathode ist beispielsweise aus Platin, welches Sauerstoff zu absorbiren im Stande ist, die Anode dagegen aus

[1]) D. R. P. Nr. 88.327 vom 6. April 1895. — Zeitschrift für Elektrochemie, 1896, Heft 9, p. 192.

Gusseisen oder Nickel hergestellt, da diese Metalle bei Rothglut Kohlenoxyd zu lösen vermögen. Der Kathode *b* wird aus einem Behälter *d* der Sauerstoff, der Anode *c* aus einem Behälter *e* das Kohlenoxyd zugeführt. Beide Gase treten durch die Elektroden hindurch und vereinigen sich, wodurch ein elektrischer Strom entsteht, zu dessen Erzeugung angeblich eine geringere Menge von Kohle nöthig sei, als zur Erzielung eines gleichen Stromes mittelst einer Dampfmaschine und einer Dynamo. Der Elektrolyt soll bei dem Vorgange der Stromerzeugung unzersetzt und unverändert bleiben. Anstatt den Sauerstoff als solchen durch ein durchlässiges Metall an der Kathode zuzuführen, kann man denselben auch einem mit der flüssigen Masse in Berührung befindlichen metallischen Superoxyd zuführen. Das Superoxyd giebt einen Theil des Sauerstoffes zur Oxydation des *C O* ab und nimmt dann immer wieder neuen Sauerstoff zur Regeneration an. Das Superoxyd — eventuell auch ein Oxyd - dient alsdann in bekannter Weise als Sauerstoffüberträger. Es nimmt den Sauerstoff aus der Luft und überträgt ihn zur Oxydation der *C O*. Das Superoxyd wird in diesem Falle in eiserne Rahmen gefüllt, nach Art der Sammlerplatten."

Namen-Verzeichniss.

Acheson 274.
Adet 15.
Aepinus 195.
Andreas 299.
Andrews 89, 92, 95.
Anthony 268.
Antimori 210.
Armstrong 281.
Arsonval 297.
Avenarius 211.
Babo 171.
Banks 6.
Barlow 264.
Barnes 153.
Baron 236.
Baronio 18, 23.
Bartoli 3, 30, 31, 159, 168.
Baur 264.
Becquerel, A. C. 24, 35, 37, 43, 92, 112, 210.
Becquerel, E. 24, 65, 110, 212, 264.
Beetz 191.
Berliner 270.
Bernstein 138.
Berson 264.
Berthelot 188.
Berthollet 15.
Berzelius 11.
Bleekrode 277.
Böckmann 10.
Bonaparte 6.
Bonnycastle 264.
Borchers 2, 4, 119, 289.
Boyle 264.
Brande 171.
Brard 43, 195.
Brewster 195.
Brooks 48, 50, 54, 58.
Brüggemann 238, 254.
Brugmans 264.
Brugnatelli 10, 12, 17.
Bucherer 148, 303.
Buchholz 11.
Bunsen 26, 167, 215.
Bussingault 61.
Cailletet 186.
Canton 195.
Carpentier 220.
Case 30, 31, 279.
Cavallo 264.
Chappuis 193.
Chaptal 6.
Chaudron 220.
Cheuvreusse 24.
Christie 264.
Chrystal 264.
Clamond 219.
Clark 69.
Coehn 161.
Collardeau 32, 187.
Cooper 25.
Configliacchi 22.
Coullery 137.
Courtet 32.
Cox 232.
Cross 68.
Cruikshank 11, 15.
Cumming 209.
Curtet 10.
Danneel 245.
Davies 69.
Davy 7, 8, 23, 27, 39, 87, 196.
Débray 31, 32
Desormes 7.
Ditmar 273.
Dittmar 108.
Dobrowolsky 136.
Döbereiner 33
Dove 214.
Dowson 86.
Du Moncel 28, 279.
Dunning 82.
Edison 265, 270, 295.
Einhof 8.
Electrician 83.
Electricity 70.
Elektrotechnische Zeitschrift 138, 166.
Elster 37.
Erman 23, 264.
Fabingi 60.
Fabroni 39.
Faraday 80, 88, 89, 170, 210, 264, 281.
Farkas 60.
Fontana 17.
Foucroy 15.
Fourier 210.
Franklin 6.
Franz 113.
Gaugain 113, 114, 191.
Gay-Lussac 23
Gehlen 14, 17.
Geitel 37.
Gibault 70.
Gilbert 7, 8, 10.
Gilbert Williams 264.
Gladstone 94.
Goodwin 69.
Gore 40, 264, 278.
Graham 12, 186, 189.
Grezel 30.
Grove 25, 33, 35, 184, 190.
Gülcher 220, 238.
Guilleaume 253.
Guyton 15.
Haenter 193.
Haldane 7.
Hankel 35, 92, 196, 210
Hatchett 16.
Häussermann 160.
Hauy 195.
Hellwig 9.
Helmholtz 138, 168.
Hering 136.
Hildebrandt 198.
Hisinger 11.
Hopkinson 265.
Houston 268.
Jablochkoff 28, 41, 43, 48, 60, 118.
Jacques 4, 65, 81, 108.
Karsten 169.

Kendall 108, 280.
Klaproth 23.
Knot 108.
Kollert 255.
Korda 60.
Lacasagne 39.
Langer 185.
Lavoisier 15.
Leblanc 193.
Ledeboer 264
Leidefrost 199.
Lemery 194.
Leyteny 9.
Liebenow 133.
Linari 210.
Lindig 276.
Macfarlane 264
Mac Gee 269.
Mac Gregor 264.
Magnus 113, 210.
Marcus 216.
Martin 268
Matteucci 36, 171, 276.
Melloni 213.
Menges 265.
Meyer 236.
Miller 108.
Millet 171.
Moncel 28, 279.
Mond 145, 185.
Morozzo 16, 17.
Muncke 215.
Mure 220.
Nernst 131, 197, 264, 283.
Newall 267.
Nobili 210, 213, 214.
Noë 217, 251.
Noia 195.
Oersted 15, 206, 210.
Ostwald 1, 114, 129, 175.
Pacchiani 11.
Palagi 27.
Papasogli 30, 31, 159, 168.
Péchard 31, 32
Peirce 192
Pellat 36.
Petruschefsky 276.
Peukert 218, 251, 254.
Pfaff 11.
Poggendorff 18, 26, 185, 276.
Pouillet 34, 42, 212.
Powell 279.
Priestley 7, 14, 17, 195, 201.
Proust 16.
Quincke 160.
Radiguet 28, 181.
Raleigh 253.
Raub 225.
Rebiček 218.
Reed 71, 77, 108, 104, 173, 283.
Rees 35.
Regnauld 211.
Riecke 197.
Riess 35, 196.
Ritchie 264.
Ritter 7, 11, 13, 15 22 23, 87, 88, 196, 197, 201.
Rose 196.
Röntgen 68.
Rouppe 17.
Rowland 68.
Rust 235.
Sainte Claire-Deville 280.
Saussure 193.
Scherer 9.
Schönbein 25, 175, 190, 193.
Schoop 134, 296.
Schulze-Berge 193.
Schweigger 14, 196, 198, 203.
Scoresby 264.
Seebeck 24, 89, 202, 203, 264.
Senebier 17.
Silliman 25.
Simon 11, 23
Smith 193, 264
Stefan 3, 216, 273.
Steinmetz 268.
Stockbridge 69.
Stone 67, 68, 69.
Sundré 220.
Swan 298.
Tatlow 135.
Tesla 268.
Thenard 23.
Thiers 39.
Thomsen 185.
Thomson Elihu 72, 267.
Thomson William 36.
Thwaite 87.
Tihavsky 9.
Tomlinson 264.
Tommasi 27, 28, 30, 181.
Tribe 94.
Troost 280.
Tscheltzow 183.
Uppenborn 238, 254.
Veesenmayer 153.
Veley 175.
Vogel 79, 131, 158, 170.
Voigt 197.
Voller 277.
Volta 6, 20, 23, 27.
Waltenhofen 217, 245.
Wanklyn 12.
Wassmuth 264.
Weber 166.
Webster 67, 68.
Wetzler 268.
Wheatstone 210.
Wiedemann 258
Wilson 195.
Winand 137.
Winkler 151.
Woodhouse 15.
Wüllner 260.
Würtz 12.
Zantedeschi 209.
Zettel 176.

A. HARTLEBEN'S ELEKTRO-TECHNISCHE BIBLIOTHEK.

Eine Darstellung des ganzen Gebietes der angewendeten Elektricität nach dem Standpunkte der Gegenwart.

Mit Tausenden von Abbildungen.

Inhalt der Sammlung:

I. Band. Glaser-De Cew. Die dynamo-elektrischen Maschinen. Ihre Geschichte, Grundlagen, Construction und Anwendungen. 6. Aufl., bearb. von Dr. F. Auerbach. — II. Band. Die elektrische Kraftübertragung und ihre Anwendung in der Praxis, mit besonderer Rücksicht auf die Fortleitung und Vertheilung des elektrischen Stromes. Von Eduard Japing. 3. Aufl. — III. Band. Das elektrische Licht. Von Dr. A. v. Urbanitzky. 3. Aufl. — IV. Band. Die galvanischen Batterien, Accumulatoren und Thermosäulen. Eine Beschreibung der hydro- und thermo-elektrischen Stromquellen, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 4. Aufl. — V. Band. Die Verkehrs-Telegraphie, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von J. Sack. — VI. Band. Telephon, Mikrophon und Radiophon, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von Theodor Schwartze. 3. Auflage. — VII. Band. Die Elektrolyse, Galvanoplastik u. Reinmetallgewinnung, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung in der Praxis. Von Eduard Japing. 2. Auf age. — VIII. Band. Die elektrischen Mess- u. Präcisions-Instrumente. Ein Leitfaden der elektrischen Messkunde. Von A. Wilke. 2. Aufl. — IX. Band. Die Grundlehren der Elektricität, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von W. Ph Hauck. 3. Aufl. — X. Band. Elektrisches Formelbuch mit einem Anhange, enthaltend die elektrische Terminologie in deutscher, franz. und englischer Sprache. Von Prof Dr. P. Zech. — XI. Band. Die elektrischen Beleuchtungs-Anlagen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer praktischen Ausführung. Von Dr. A. v. Urbanitzky. 3. Aufl. — XII. Band. Die elektrischen Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen. Von L. Kohlfürst. — XIII. Band. Die elektrischen Uhren und die Feuerwehr-Telegraphie. Von Dr. A. Tobler. — XIV. Band. Die Haus- und Hôtel-Telegraphie. Von O. Canter. 2. Aufl. — XV. Band. Die Anwendung der Elektricität für militärische Zwecke. Von Dr. Fr. Waechter. — XVI. Band Die elektrischen Leitungen und ihre Anlage für alle Zwecke der Praxis. Von J. Zacharias. 2. Aufl. — XVII. Band. Die elektrische Eisenbahn bezüglich ihres Baues und Betriebes. Von Jos. Krämer. — XVIII. Band. Die Elektro-Technik in der prakt. Heilkunde. Von Prof. Dr. Rud. Lewandowski. — XIX. Band. Die Spannungs-Elektricität, ihre Gesetze, Wirkungen und technischen Anwendungen. Von Prof. K. W. Zenger. — XX. Band. Die Weltliteratur der Elektricität und des Magnetismus, 1860—1883. Von Gustav May. — XXI. Band. Die Motoren der elektr. Maschinen mit Bezug auf Theorie, Construction und Betrieb. Von Theodor Schwartze. — XXII. Band. Die Generatoren hochgespannter Elektricität. Von Prof. Dr. J. G. Wallentin. — XXIII. Band. Das Potential und seine Anwendung zur Erklärung elektrischer Erscheinungen. Von Dr. O. Tumlicz. — XXIV. Band. Die Unterhaltung und Reparatur der elektr. Leitungen. Von J. Zacharias. — XXV. Band. Die Mehrfach-Telegraphie auf Einem Drahte. Von A. E. Granfeld. — XXVI. Band. Die Kabeltelegraphie. Von Max Jüllig. — XXVII. Band. Das Glühlicht, sein Wesen und seine Erfordernisse. Von Etienne de Fodor. — XXVIII. Band. Geschichte der Elektricität. Von Dr. Gust. Albrecht. — XXIX. Band. Blitz und Blitz-Schutzvorrichtungen. Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXX. Band. Die Galvanostegie mit besonderer Berücksichtigung der fabriksmässigen Herstellung von Metallüberzügen. Von Josef Schaschl. — XXXI. Band. Die Technik des Fernsprechwesens. Von Dr. V. Wietlisbach. — XXXII. Band. Die elektro-technische Photometrie. Von Dr. Hugo Krüss. — XXXIII. Band. Die Laboratorien der Elektro-Technik. Von Aug. Neumayer. — XXXIV. Band. Elektricität und Magnetismus im Alterthume. Von Dr. A v. Urbanitzky. — XXXV. Band. Magnetismus u. Hypnotismus. Von G. W. Gessmann. 2. Aufl. — XXXVI. Band. Die Anwendung der Elektricität bei registrirenden Apparaten. Von Dr. Ernst Gerland. — XXXVII. Band. Elektricität und Magnetismus als kosmotellurische Kräfte. Von Dr. Theodor Hoh. — XXXVIII. Band. Die Wirkungsgesetze der dynamo-elektr. Maschinen. Von Dr. F. Auerbach. — XXXIX. Band. Materialien für Kostenvoranschläge elektrischer Lichtanlagen. Von Etienne de Fodor. — XXXX. Band. Die Zeittelegraphen und die elektrischen Uhren vom praktischen Standpunkte. Von Ladislaus Fiedler. — XLI. Band. Die elektrischen Motoren, mit besonderer Berücksichtigung der elektrischen Strassenbahnen. Von Etienne de Fodor. — XLII. Band. Die Glühlampe. Ihre Herstellung und Anwendung in der Praxis. Von J. Zacharias. — XLIII. Band. Die elektrischen Verbrauchsmesser. Von Etienne de Fodor. — XLIV. Band. Die elektrische Schweissung und Löthung. Von Etienne de Fodor. — XLV. Band. Die elektrischen Accumulatoren und ihre Verwendung in der Praxis. Von J. Sack. — XLVI. Band. Elektricität direkt aus Kohle. Von Etienne de Fodor. — XLVII., XVLIII. und XLIX. Band. Angewandte Elektrochemie. In 3 Bänden. Von Dr. Franz Peters. 1. Band. Die Primär- und Secundärelemente. Band XLVIII und XLIX unter der Presse. — u. s. w.

Jeder Band geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Francs. = 1 R. 80 Kop.; eleg. gebunden à 2 fl. 20 kr. = 4 Mark = 5 Francs 35 Cts. = 2 R. 40 Kop.

Jeder Band ist für sich vollkommen abgeschlossen und einzeln käuflich.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Das Glühlicht

sein Wesen und seine Erfordernisse.

Erfahrungen über
Herstellung, Dauer u. Leuchtkraft der Lampen, Berechnung und Ausführung der Anlagen, praktische Lichtvertheilung im Raume und ausserordentliche Betriebsverhältnisse.

Von

Etienne de Fodor.

Mit 119 Abbildungen.

15 Bogen. Octav. Geheftet. Preis 1 fl. 65 kr. = 3 Mark. Eleg. geb 2 fl. 20 kr. = 4 Mark.

Materialien

für

Kostenvoranschläge elektrischer Lichtanlagen

von

Etienne de Fodor.

Mit 69 Abbildungen.

15 Bogen. Octav. Geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 Mark. Eleg. geb. 2 fl. 20 kr. = 4 Mark.

Die elektrischen Verbrauchsmesser.

Von

Etienne de Fodor.

Mit 77 Abbildungen.

15 Bogen. Octav. Geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 Mark. Eleg. geb. 2 fl. 20 kr. = 4 Mark.

Die

Elektrischen Motoren

mit

besonderer Berücksichtigung

der

Elektrischen Strassenbahnen.

Von

Etienne de Fodor.

Mit 64 Abbildungen.

5 Bogen. Octav. Geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 Mark. Eleg. geb. 2 fl. 20 kr. = 4 Mark.

Die elektrische Schweissung und Löthung.

Von

Etienne de Fodor.

Mit 138 Abbildungen.

16 Bogen. Octav. Geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 Mark. Eleg. geb. 2 fl. 20 kr. = 4 Mark.

Experimente

mit

Strömen hoher Wechselzahl und Frequenz.

Zusammengestellt von

Etienne de Fodor.

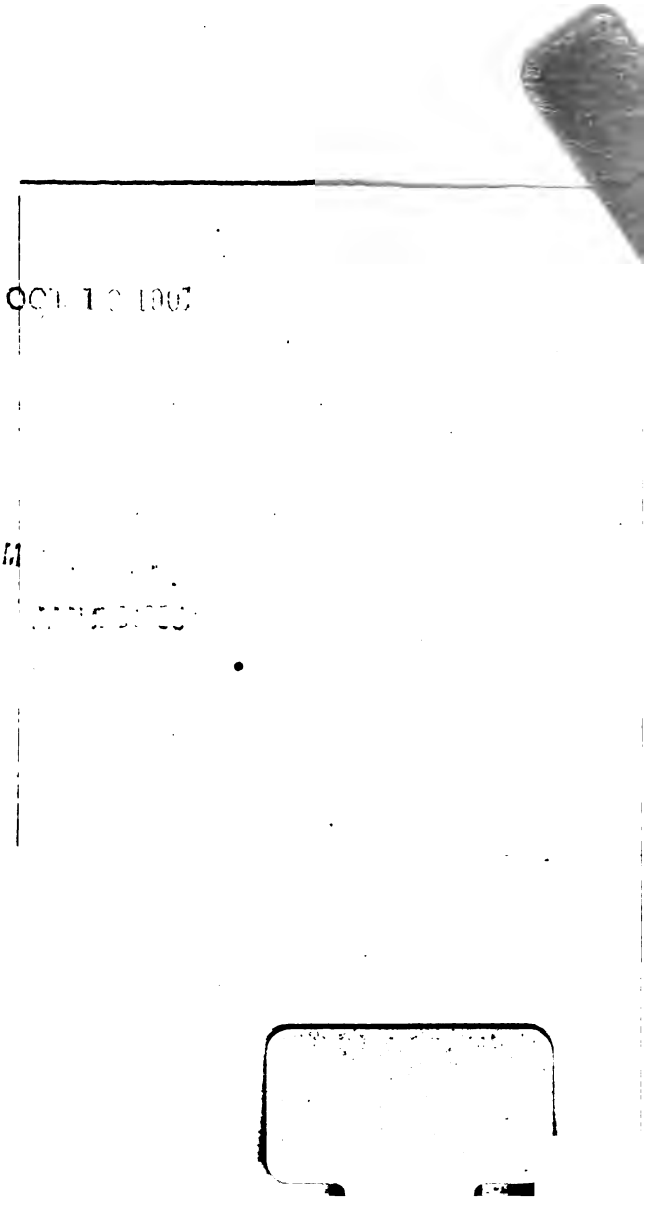
Revidirt und mit Anmerkungen versehen von

Nikolas Tesla.

Mit 94 Abbildungen.

20 Bogen. Octav. Geheftet 2 fl. 20 kr. = 4 Mark. Eleg. geb. 2 fl. 75 kr. = 5 Mark.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.



Phys 3475.5
Elektricitat direkt aus Kohle /
Cabot Science 003453287
3 2044 091 960 468